

PERIODICAL ROOM
GENERAL LIBRARY
UNIV. OF MICH.

ANNALEN DER PHYSIK

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH
F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF,
G. u. E. WIEDEMANN, P. DRUDE

VIERTE FOLGE
BAND 73 HEFT 3/4
DER GANZEN REIHE 378. BANDES 3.4. HEFT

KURATORIUM:
M. PLANCK, G. QUINCKE, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK

MIT DEM BILDNIS VON W. WIEN



L E I P Z I G

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen und der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Im Jahre 1924 erscheinen Bd. 73, 74 u. 75 à 8 Hefte. Preis von Band 73 für England £ 1.-; Holland fl. 11 50; Schweiz Fr. 25.—, U.S.A. \$ 4.50.
Ausgegeben im Januar 1924.

Inhalt.

Bildnis von W. Wien.

	Seite
1. Max Wien. Über die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes für Elektrolyte bei sehr hohen Feldstärken	161
2. W. Seitz. Über die Asymmetrie der Elektronenemission an sehr dünnen Metallschichten unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen	182
3. M. v. Laue. G. A. Schotts Form der relativistischen Dynamik und die Quantenbedingungen	190
4. Gustav Mie. Abklingungszeit und Verweilzeit angeregter Atome.	195
5. A. Sommerfeld. Zur Theorie der Multipletts und ihrer Zeemaneffekte	209
6. E. Rüchardt. Über den Zusammenhang zwischen Kernneutralisierung und Sekundärstrahlung bei den α -Strahlen und Kanalstrahlen	228
7. F. Harms. Über die elektrischen Erscheinungen bei der Reaktion zwischen Chininsulfat und Wasserdampf	237
8. K. Krüger und J. Zenneck. Über das Dämmerungssehen mit Ferngläsern	242
9. R. Seeliger und J. Schmekel. Über die normale kathodische Stromdichte der Glimmentladung	249
10. H. Rau. Beobachtungen über den Dopplereffekt an Linien und Bandenspektren der Kanalstrahlen	266
11. Max Planck. Über die Natur der Wärmestrahlung	272
12. Th. Des Coudres. Beschränkte Mischbarkeit von Materie oberhalb der kritischen Temperatur	289

Die Redaktion der Annalen wird von den unseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **München, Leopoldstraße 91.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 50 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

alte

61

82

90

95

09

28

37

42

49

66

72

89

ren

en

see

in

zu

en,

eit

ies

nen

en-

nd-

ist

et.

len

nu-

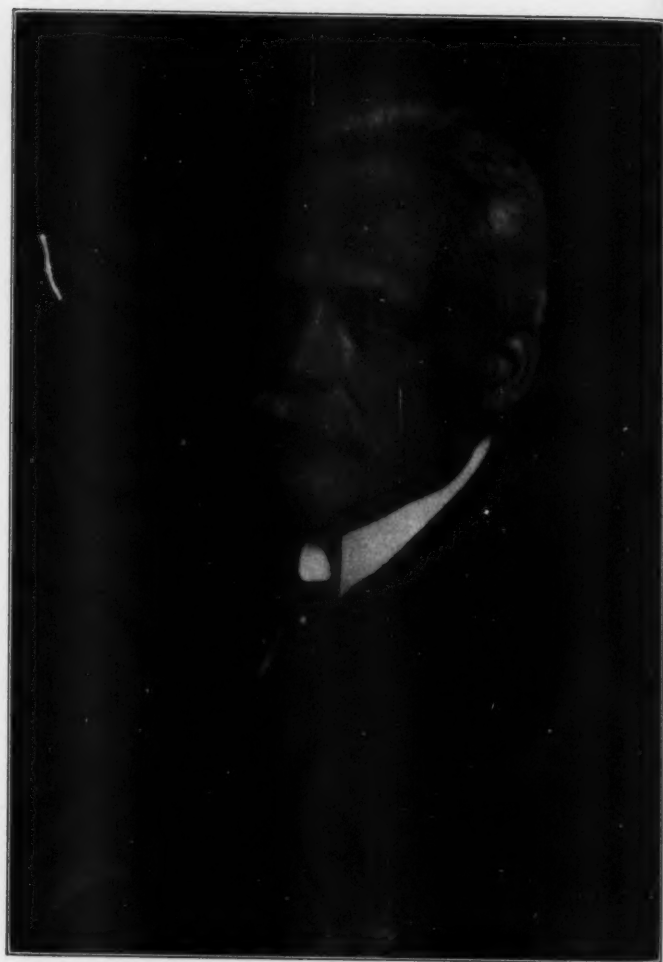
len

au

tes

ten

ms,



no

Dr. Min

HERRN GEHEIMRAT
PROFESSOR DR. WILLY WIEN
ZUM SECHZIGSTEN GEBURTSTAGE ,
IN VEREHRUNG
GEWIDMET
VON
FREUNDEN
UND SCHÜLERN

N

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 73

1. Über die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes für Elektrolyte bei sehr hohen Feldstärken; von Max Wien.

I. Einleitung.

Vor einem Jahr habe ich auf der Naturforscherversammlung in Leipzig kurz über Untersuchungen darüber berichtet¹⁾, inwieweit das Ohmsche Gesetz für elektrolytische Widerstände bei sehr hoher Feldstärke gültig bleibt. Von verschiedenen Seiten bin ich gebeten worden, eine ausführlichere Darstellung der Versuche zu bringen. Dies soll im folgenden geschehen.

Für gewöhnlich ist die Bewegung elektrolytischer Ionen sehr langsam, die Geschwindigkeit für ein Feld von 1 Volt/cm beträgt nur wenige Zentimeter in der Stunde (Tab. 1); für diese

Tabelle 1.

Ionen	Beweglichkeit bei 18° C	Geschwindigkeit für $\frac{1 \text{ Volt}}{1 \text{ cm}}$	Geschwindigkeit für $\frac{10^6 \text{ Volt}}{1 \text{ cm}}$
Na	43,5	1,6 cm/Stunde	4,5 m/sec
Cl	65,5	2,5 „	6,8 „
HO	174	6,5 „	18,0 „
H	315	11,7 „	32,6 „

langsame Bewegung hat sich bisher keine Spur einer Abweichung von dem Ohmschen Gesetze feststellen lassen, d. h. die Geschwindigkeit der Ionen ist genau proportional der Feldstärke. Es fragt sich, ob die Proportionalität für ganz starke Felder erhalten bleibt, z. B. für Felder von 10^6 Volt/cm, in denen die Geschwindigkeit der Ionen — vgl. die letzte Reihe der Tab. 1 — die eines D-Zuges erreichen würde.

Theoretisch kann man an die Frage einmal von der Hydrodynamik aus herantreten. Rayleigh²⁾ gibt als Grenze der

1) M. Wien, Physik. Zeitschr. 23. S. 399—403. 1922.

2) Lord Rayleigh, Phil. Mag. 26. S. 365. 1893.

Gültigkeit des Stokes-Kirchhoffschen Gesetzes für eine Kugel vom Radius ρ , die mit der Geschwindigkeit V sich in einer Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht σ und der inneren Reibung η bewegt, an:

$$\frac{\rho \sigma V}{\eta} < 1.$$

Nach den Versuchen von Arnold¹⁾ ist das genannte Gesetz bis auf 1 Proz. erfüllt, wenn

$$\frac{\rho \sigma V}{\eta} < 0,2.$$

Nehmen wir das Ion als kugelförmig mit einem Radius $= 10^{-6}$ cm an, so ergibt sich für die höchste in Tab. 1 angeführte Geschwindigkeit $V = 3260$ cm/sec, $\eta = 0,0105$ und $\sigma = 1$

$$\frac{\rho \sigma V}{\eta} = 0,003,$$

also wesentlich kleiner als 0,2; danach wäre das Stokessche Gesetz und folglich auch das Ohmsche Gesetz für Felder von 10^6 Volt/cm noch gültig. Andererseits sind jedoch die sonstigen Voraussetzungen des Stokesschen Gesetzes sicher nicht erfüllt. Erstens sind die Ionen keinesfalls kugelförmig, und ferner gilt das Gesetz nach Lenard²⁾ nur, solange der Radius der Kugel ρ groß ist gegen den Abstand zweier Moleküle der Flüssigkeit. Der Radius des H-Ions aber ist sicher viel kleiner als der Abstand zweier Wassermoleküle.

In seinen großen Arbeiten „Über die Elektrizitätsleitung durch freie Elektronen und Träger“ wendet Lenard seine gaskinetischen Betrachtungen auf die Ionenbewegung in Flüssigkeiten an und berechnet direkt die Abweichung vom Ohmschen Gesetz, die eintritt, wenn die durch das Feld \mathcal{E} bewirkte Wanderungsgeschwindigkeit w nicht mehr klein ist gegen die molekulare Geschwindigkeit W . Er erhält für die prozentuale Abweichung vom Ohmschen Gesetz bei elektrolytischen Ionen den Ausdruck³⁾

$$\Delta\left(\frac{w}{\mathcal{E}}\right) = -50 \cdot \frac{9}{4} \left(\frac{w}{W}\right)^2.$$

Für das H-Ion in einem Feld von 10^6 Volt/cm ist $w = 3260$ cm/sec und für Wassermoleküle ($H_2O = 18$) ist der

1) H. D. Arnold, Phil. Mag. 22. S. 755. 1911.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 41. S. 53. 1913.

arithmetische Mittelwert der molekularen Geschwindigkeit $W = 588$ m/sec. Daraus ergibt sich: $\Delta \left(\frac{v}{U} \right) = 3,46$ Promille.

Nach Ansicht von Lenard¹⁾ ist das Wasser stark polymerisiert, so daß als mittleres Molekül H_4O_2 angenommen werden kann; dann erhalten wir $W = 416$ m/sec und damit die doppelte Abweichung vom Ohmschen Gesetz: 6,9 Promille.

Andererseits sind naturgemäß bei unseren geringen Kenntnissen über die Konstitution der Flüssigkeiten die Voraussetzungen der Lenardschen Rechnung unsicher. Eine experimentelle Prüfung erschien daher wünschenswert. Außerdem ist es möglich, daß derartige Versuche uns über die Frage nach der Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes hinaus vielleicht gewisse Einblicke in das Wesen der Flüssigkeiten eröffnen könnten.

Bei den Versuchen, die im folgenden dargestellt werden sollen, haben mir die Herren Dr. Meisser und cand. phil. Malsch treu geholfen, wofür ich ihnen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche.

II. Methode und Versuchsanordnung.

Grundlagen der Methode. Die Erzeugung eines Feldes von 100 000 Volt/cm und darüber ist an sich nicht schwierig: man muß nur eine hohe Potentialdifferenz an einer möglichst kurzen Strecke des Elektrolyten wirken lassen. Schwierig ist es jedoch, eine genaue Widerstandsmessung des Elektrolytes, der sich in dem Felde befindet, anzustellen, ohne daß der Widerstand sich während der Messung durch elektrolytische oder Wärmewirkungen so stark ändert, daß die Messung unmöglich wird. Die elektrolytischen Wirkungen kann man durch dasselbe Mittel, das Kohlrausch gegen die Einflüsse der Polarisation verwendet, bekämpfen: Anwendung platinierter Platinelektroden, deren Fläche groß ist gegen den Querschnitt des Elektrolyts. Schlimmer ist die Wärmewirkung. Um diese zu vermindern, muß man die Felder nur ganz kurze Zeit bestehen lassen. Eine hohe Potentialdifferenz bei gleichzeitiger ganz kurzer Dauer ist nur bei Kondensatorentladungen erreichbar,

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 61. S. 726. 1920.

wobei die Dauer auf kleine Bruchteile eines Milliontels einer Sekunde beschränkt werden kann.

Trotz der kurzen Dauer würde die Temperaturerhöhung durch die erzeugte Joulesche Wärme allzu groß werden, wenn das Volumen des stromdurchflossenen Leiters klein ist. Die Bedingung, daß dies Volumen nicht allzu klein sein darf, kolliert offenbar mit der obigen Forderung, daß die hohe Spannung an einer sehr kurzen Strecke des Elektrolyts angelegt werden soll, um hohe Feldstärken zu erzielen, und damit, daß der Querschnitt des Elektrolytes klein sein soll gegen die Flächen der Platinelektroden. Hier mußte ein Kompromiß geschlossen werden; da außer der Wärmewirkung auch noch andere störende Erscheinungen, die weiter unten besprochen werden sollen, hinzutreten, so konnte mit der Feldstärke schließlich nicht viel über 500 000 Volt/cm hinausgegangen werden.

Die Messung des Widerstandes erfolgte durch die Beobachtung des Stromeffekts einer Einzelentladung des Kondensators; der Stromeffekt ist dem Widerstand des Kondensatorkreises umgekehrt proportional und kann mittels Thermoelement und Galvanometer bis auf etwa 1 Proz. genau festgestellt werden. Damit waren die Grundlagen gegeben, um die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes in weiten Grenzen prüfen zu können.

Die Feldstärke. Bevor die Versuchsanordnung näher beschrieben wird, soll vorweg die Bestimmung der Feldstärke besprochen werden. An sich braucht sie für die Widerstandsmessung selbst nicht bekannt zu sein, man muß jedoch ihren Wert annähernd kennen, um angeben zu können, bis zu welcher Größenordnung der Feldstärke das Ohmsche Gesetz noch gilt.

Die Potentialdifferenz an einem Widerstand in einem Kondensatorkreis erreicht kurz nach Beginn der Entladung einen Höchstwert V_M , um dann entweder in Schwingungen oder asymptotisch auf Null zu sinken. Der Höchstwert V_M ist abhängig von dem Funkenpotential V_0 und dem Dekrement ϑ des Kreises. Für den aperiodischen Grenzfall $\vartheta = 2\pi$ ist $V_M = V_0 \frac{2}{e} = 0,73 V_0$. V_M/V_0 als Funktion von ϑ ist in Tab. 2 unter der Annahme berechnet, daß die anderen Widerstände des Schwingungskreises neben R zu vernachlässigen sind.

Die ausgezogene Linie der Fig. 1 ist die theoretische Kurve, die punktierte Kurve entspricht den Beobachtungen für verschiedene Kapazitäten, wovon eine Reihe in Tab. 2 gegeben ist. Sie liegen tiefer, weil außer R in dem Schwingungskreis noch andere Widerstände, insbesondere der Funkenwiderstand, vorhanden sind. In der Regel wurde mit Dekrementen um π herum gearbeitet, wofür die Höchstspannung an dem Widerstand etwa 40 Proz. der Funkenspannung betrug.

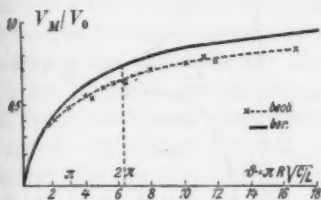


Fig. 1.

Tabelle 2. Fig. 1.

ϑ	V_M/V_0 beob.	V_M/V_0 ber.
2,14	0,39	0,44
4,28	0,52	0,64
5,7	0,60	0,70
6,4	0,58	0,74
11,4	0,76	0,85
17,1	0,80	0,92

Dies ist der Höchstwert der Spannung am Widerstand; es kommt für die Versuche nicht nur auf den Höchstwert an, sondern auch darauf, daß die Spannung auch während der Entladung möglichst lange in der Nähe dieses Höchstwertes bleibt. Am günstigsten wäre es natürlich, wenn man eine sehr kurze Zeit eine konstante hohe Spannung an den Widerstand legen könnte, was selbstverständlich nicht möglich ist. Wohl aber ist es erreichbar, daß man bei der Kondensatorentladung durch Wahl eines passenden Dekrementes annähernd die gleiche Wirkung erzielt, indem der größte Teil des Stromeffektes während hoher Werte der Spannung entsteht. Die Figg. 2a bis 2d sollen dies erläutern. Die oberen Kurven der einzelnen Figuren geben den Verlauf der Spannung für die Dekremente $\vartheta = 1,0$ (Fig. 2a), 2,14 (Fig. 2b), 6,28 (Fig. 2c), 12,56 (Fig. 2d) wieder. Man sieht, wie der Verlauf der Spannung zunächst periodisch, dann aperiodisch wird, wobei gleichzeitig der Höchstwert V_M mit dem Dekrement steigt. Die unteren Kurven stellen den Verlauf des Stromeffektes dar. In dem ersten (Fig. 2a) und dem letzten Fall (Fig. 2d) entsteht der Stromeffekt größtenteils bei Spannungen, die schon wesentlich niedriger sind als der Höchstwert V_M , hingegen ist in den mittleren

Figuren, 2b u. 2c, der steilste Anstieg des Stromeffekts gerade in der unmittelbaren Umgebung des Höchstwertes der Spannung. Die punktierten senkrechten Linien sind durch Punkte der Span-

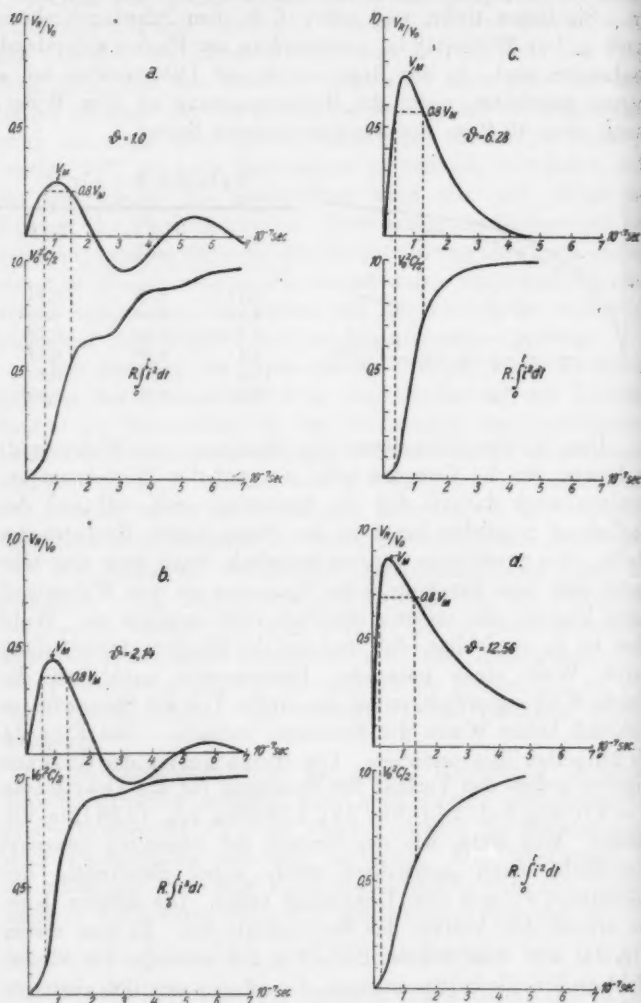


Fig. 2.

de in
nung.
Span-

nungskurven gelegt, die ein Stück dieser Kurven begrenzen, bei dem die Spannung über 80 Proz. des Maximalwertes V_M liegt. Die Schnittpunkte der punktierten Linien mit den Stromeffekt-kurven in den unteren Figuren begrenzen den Teil des Stromeffekts, der während der Zeit entsteht, in der die Spannung innerhalb von 80 Proz. von V_M ist. Bei den beiden mittleren Kurven ergibt sich daraus, daß über $\frac{2}{3}$ des Stromeffekts auf dieses Stück entfällt.

10⁻³ sec

Wenn demnach während der Dauer der hohen Spannung, also der größten Ionengeschwindigkeit, Abweichungen von dem Ohmschen Gesetz eintreten, so würden sich diese durch eine Änderung des Stromeffekts, der hauptsächlich während der Zeit der hohen Spannung entsteht, bemerklich machen müssen. Die für diese Zwecke günstigsten Dekremente liegen zwischen 2 und 8. In diesem Bereich, also um π herum, wurde gearbeitet. Da etwa $\frac{2}{3}$ des Stromeffekts von Spannungen innerhalb 80 Proz. der Maximalspannung herrühren, so würde die Änderung des Stromeffekts schätzungsweise etwa halb so groß sein, als wenn der ganze Stromeffekt durch eine kurze konstante Spannung von der Höhe V_M erzeugt worden wäre.

10⁻³ sec

Um aus der Potentialdifferenz die Feldstärke berechnen zu können, müssen die Dimensionen des elektrolytischen Widerstandes bekannt sein.

Das Widerstandsgefäß. Es konnte der Elektrolyt nicht etwa einfach zwischen zwei nahe beieinander befindliche Elektroden (Fig. 3a) gebracht werden, da dann, wie schon oben erwähnt, infolge der elektrolytischen Wirkungen an den Elektroden die Widerstandsmessung unmöglich gewesen wäre. Zunächst wurde eine kurze Kapillare zwischen zwei wei-

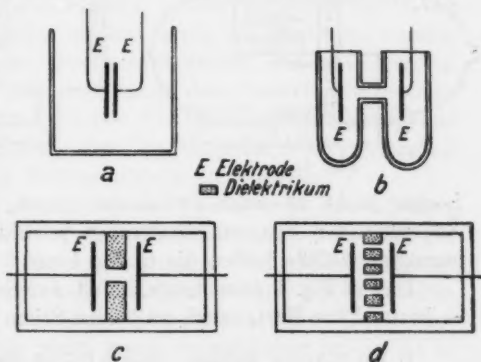


Fig. 3.

ten Glasgefäßen (Fig. 3b) angewandt. Das starke Feld besteht nur in der Kapillare und in ihrer unmittelbaren Umgebung; in der Nähe der großen Elektroden ist Feld und Stromdichte klein, so daß der Einfluß der Elektroden unmerklich ist. Später wurde zu immer kürzeren Strecken übergegangen, um zu höheren Feldstärken zu gelangen; schließlich zu Strecken von nur 1 mm Länge und darunter. Um diese herzustellen, wurden anstatt der Kapillare Platten aus Hartgummi oder Cellon benutzt, in welche ein kleines Loch gebohrt war (Fig. 3c). Das Loch mußte entsprechend der geringen Dicke h der Platten nur einen sehr kleinen Durchmesser ($2r$) haben, bis zu 0,25 mm herab, um zu verhindern, daß der Ausbreitungswiderstand ¹⁾ $(1,6/r^2 \pi \kappa)$ neben dem Widerstand im Loch $h/r^2 \pi \kappa$ allzu groß würde. Wenn das der Fall ist, so entfällt auf den Ausbreitungswiderstand ein großer Teil des Gesamtwiderstandes R des Elektrolytes, und das Feld in dem Loch wird entsprechend kleiner.

Damit nun bei der geringen Flüssigkeitsmenge die Erwärmung nicht zu groß wurde, wurde nicht ein Loch, sondern viele Löcher, bis über tausend, in die Platten nebeneinander gebohrt (Fig. 3d), was, solange die

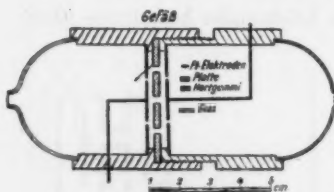


Fig. 4.

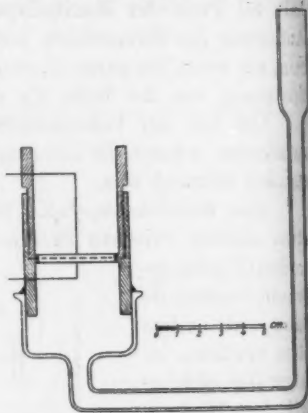


Fig. 5.

Löcher nicht zu nahe aneinander liegen, keine wesentliche Änderung der Spannungsverteilung bewirkt. Die schließlich benutzten Gefäße hatten die in Fig. 4 und 5 gezeichnete Form.

Das in Fig. 4 gezeichnete Gefäß war ringsum geschlossen; es bestand aus Hartgummi, an beiden Seiten waren Glaskuppen

1) Vgl. E. Dorn, Zeitschr. f. Instr. Beiheft 1893. κ ist die Leitfähigkeit der Elektrolyten.

angebracht, durch die eine eventuelle Funkenbildung beobachtet werden konnte. Die platinieren Platinielektroden wurden möglichst nahe an die durchlöchernte Platte herangerückt. Später wurde meist mit dem in Fig. 5 gezeichneten offenen Gefäß gearbeitet, dessen Füllung und sonstige Handhabung bequemer war.

Funkenbildung. Störend waren die häufig eintretenden Durchschläge und Funken im Entladungsgefäß. Bei ganz dünnen Platten durchschlug der Funke manchmal das Dielektrikum zwischen den Löchern. Öfter trat aber eine Art von Gleitsfunken in den Löchern oder in der Umgebung der Löcher auf, wobei Gasentwicklung zu beobachten war. Gelegentlich führte diese auch zu Explosionen, die das Gefäß zertrümmerten. Die Funken traten um so leichter auf, je höher die Funkenspannung V_0 , je größer der Widerstand des Gefäßes und auch je größer die Gesamtenergie der Entladung war. Merkwürdigerweise traten bei dünnen Platten die Funken schwerer auf als bei dicken, obgleich das Feld bei gleicher Potentialdifferenz bei jenen größer ist. So hielten viele nur 0,5 mm dicke Platten lange Versuchsreihen bei Funkenpotentialen von 100 000 Volt aus, während an 6 mm dicken Platten unter den gleichen Bedingungen regelmäßig Funken auftraten. Dieser Umstand begünstigte natürlich das Erreichen hoher Feldstärken. Andererseits konnten die Platten auch nicht allzu dünn gewählt werden, da dann schon bei niedrigerer Spannung Funkenbildung eintrat oder die Platte durchschlagen wurde.

Das Auftreten der Funken konnte entweder direkt an ihrer Lichtwirkung oder an der durch sie bewirkten starken Unregelmäßigkeit der Beobachtungswerte erkannt werden. Schließlich konnte man auch nach dem Versuch die Spuren der Funkenentladungen an den Platten in der Umgebung der Löcher sehen. Vielfach waren bei längerem Funkenübergang ganze Kanäle in die Plattensubstanz eingefressen.

Zur genaueren Berechnung der Feldstärke in den Löchern muß man die Verteilung der Maximalspannung V_M auf die verschiedenen Teile des elektrolytischen Widerstands kennen: die Löcher selbst, den Ausbreitungswiderstand an den beiden Enden der Löcher und den Widerstand an den Elektroden. Da diese Berechnung nicht genau durchführbar ist, so ist es besser, die Berechnung der Feldstärke aus der Stromintensität J ,

dem Gesamtquerschnitt der Löcher Q und der Leitfähigkeit der Flüssigkeit κ herzuleiten. Es ist: $J = \frac{V_M}{R}$, die Stromdichte $= J/Q$, der Widerstand der Löcher selbst $R_L = \frac{h}{Q \cdot \kappa}$, die Spannung an den Löchern $= \frac{J \cdot h}{Q \cdot \kappa}$, die gesuchte Feldstärke in den Löchern $\frac{J}{Q \cdot \kappa} = \frac{V_M}{R \cdot Q \cdot \kappa}$. Es muß also bekannt sein V_M , R , Q und κ . Davon ist Q wegen der ungenauen Bohrung der kleinen Löcher und, wie oben dargelegt, V_M unsicher; jedoch braucht ja die Feldstärke auch nur der Größenordnung nach bekannt zu sein.

Die Steigerung der Feldstärke hat ihre Grenzen. Das Funkenpotential kann nicht beliebig gesteigert werden, da die Beobachtung des Stromeffekts bei Funkenpotentialen über 10^5 Volt schwierig ist; schon bei 10^5 Volt war die Fehlergrenze wesentlich größer als bei niedrigeren Potentialen.¹⁾ Ebenso können auch die Platten nicht beliebig dünn gemacht werden: allzu dünne Platten vertragen keine sehr hohen Spannungen, auch wird die Wärmewirkung, die eine große Unsicherheit bedingt, zu groß; ferner müssen die Löcher einen um so kleineren Durchmesser haben, je dünner die Platten sind. Löcher unter etwa 0,25 mm Durchmesser gelang es jedoch nicht durch die Platten zu bohren. Aus diesen Gründen konnte, wie gesagt, bei den eigentlichen Messungen nicht über eine Feldstärke von etwa 500000 Volt/cm hinausgegangen werden.

Versuchsanordnung. Die sehr einfache Versuchsanordnung ist aus Fig. 6 ersichtlich. Das zur Aufladung des Kondensators dienende Induktorium war anfangs ein kleinerer im Institut befindlicher Apparat, später wurde ein ausgezeichnetes Induktorium von R. Seiffert & Co., Hamburg, mit Mitteln der

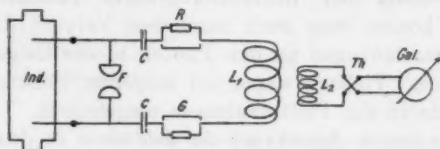


Fig. 6.

sators dienende Induktorium war anfangs ein kleinerer im Institut befindlicher Apparat, später wurde ein ausgezeichnetes Induktorium von R. Seiffert & Co., Hamburg, mit Mitteln der

1) O. Meisser, Jahrbuch d. drahtl. Tel. 22. S. 204. 1923.

Helmholtz-Gesellschaft bezogen. Betrieben wurde es nach der Einfunkenmethode¹⁾ mit einem rotierenden Hg-Unterbrecher, später durch einfaches Öffnen des Primärstromes mit einem Hg-Schlüssel unter Parallelschaltung einer passenden Kapazität. Die gewöhnliche Vielfunkenmethode war wegen der dadurch verursachten Erwärmung des elektrolytischen Widerstandes nicht anwendbar.

Die Kapazitäten C des Schwingungskreises bestanden aus Preßgaskondensatoren und aus Minosflaschen von Schott & Gen., die uns die Firma freundlichst zur Verfügung stellte. Die Selbstinduktion L_1 aus einer Spule mit wenigen Windungen dicken Kupferdrahtes, die gleichzeitig dazu diente, um die Koppelung mit dem Thermoelementkreis herzustellen. Das Widerstandsgefäß G ist bereits oben beschrieben worden. An Stelle dieses Gefäßes konnte ein Vergleichswiderstand R eingeschaltet werden. Dieser bestand aus einer U-förmigen Röhre von etwa 5 cm² Querschnitt, in die platinierter Platinelektroden mündeten. Durch Verschieben dieser Elektroden konnte der Widerstand in dem nötigen Bereich geändert werden. Das Volumen der Flüssigkeit war so groß gewählt, daß die Temperaturerhöhung durch den Stromdurchgang nicht merklich war. Zur Sicherheit wurde dieser Röhrenwiderstand noch mit einem Drahtwiderstand verglichen und festgestellt, daß der Röhrenwiderstand innerhalb der Versuchsgrenzen als konstant angesehen werden konnte.

Der aperiodische Thermoelementkreis war mit den Windungen L_2 mit dem Schwingungskreis gekoppelt. Die benutzten Thermoelemente bestanden aus Manganin-Konstantan. Sie wurden besonders sorgfältig verlötet; trotzdem litten die Lötstellen auf die Dauer durch die kurzen starken Erwärmungen durch die Stromstöße, so daß das Thermoelement öfter erneuert werden mußte. Unmittelbar vor und nach jeder Versuchsreihe wurde der elektrolytische Widerstand und der Vergleichswiderstand nach der Kohlrauschschen Methode gemessen.

III. Beschreibung einer Versuchsreihe und ihre Auswertung.

In der Tab. 3 ist eine Versuchsreihe für ein Funkenpotential angeführt. Angegeben sind die Daten der Platte: die

1) O. Meisser, a. a. O.

Tabelle 3.

Platte A, rotes Cellon $n = 97$ $r = 0,05$ $h = 0,10$
 NaCl $\kappa = 0,0028$ $C = 5 \cdot 10^{-19}$ $L = 10^4$ cm
 $F = 3$ cm

α_1	α_G	α_2		
52,9	51,0	48,2	$R_1 = 85,0 \text{ Ohm}$	$\Delta R = 4,50$ $y = \frac{\Delta R}{G'} = 5,2\%$
52,9	51,8	48,2	$R_2 = 90,3 \text{ „}$	
52,7	51,0	48,4	$G' = 87,3 \text{ „}$	
52,3	50,7	48,3	$G = 91,8 \text{ „}$	
Mittel 52,9	50,9	48,3		

Zahl n und der Radius r der Löcher, die Dicke der Platte h , die Art und Leitfähigkeit κ des Elektrolyten, die Konstanten des Schwingungskreises C , L , die Funkenstrecke F .

Der Vergleichswiderstand R wird so gewählt, daß er einmal einen etwas größeren (α_1), das andere Mal einen etwas kleineren Stromeffekt (α_2) gibt als das Gefäß (α_G). Daraus wird dann der Gefäßwiderstand G' interpoliert. In der Regel wurde für jeden der Werte α_1 , α_2 und α_G 4 bis 10 Funkenentladungen abwechselnd beobachtet. Durch die vor und nach diesen Versuchen auszuführende Messung des Widerstandes mit der Kohlrauschschen Brücke erhält man den wahren Widerstand G und damit den Unterschied der Leitfähigkeit, wie die Messung durch die Kondensatorentladung ergibt, gegenüber der wahren Leitfähigkeit. $y = \frac{\Delta G}{G'}$ gibt die prozentuale Abweichung von der wahren Leitfähigkeit.¹⁾

In dieser Weise wurde nun jeder elektrolytische Widerstand für eine Reihe von Funkenpotentialen untersucht. In der Tab. 4 sind unter y_1 die Ergebnisse einer vollen Versuchreihe, wozu das oben in Tab. 3 gegebene Beispiel gehört, mitgeteilt, weiter unter y_2 die Ergebnisse einer zweiten gleich-

1) In der Vorveröffentlichung ist y als die prozentuale Änderung des Widerstandes $= \frac{\Delta G}{G}$ — nicht der Leitfähigkeit $= \frac{\Delta G}{G'}$ — berechnet. Die kleinen Abweichungen in den dort angeführten Zahlen für y und Δy gegenüber den unten angegebenen sind auf diese Umrechnung zurückzuführen.

Tabelle 4.

F.	y_1	y_2	$\frac{y_1 + y_2}{2}$	y ausgeglichen	y_0 beob.
1 cm	2,3	3,0	2,7	2,6	0,5 %
2 "	3,6	4,0	3,8	3,7	1,6 "
3 "	5,2	5,4	5,3	5,3	3,1 "
4 "	6,9	6,7	6,8	6,8	4,6 "

vollen Versuchsreihe, dann unter $(y_1 + y_2)/2$ das Mittel aus beiden. Man sieht, daß die Differenz gegenüber der wahren Leitfähigkeit mit dem Funkenpotential schnell ansteigt. Die Vermutung liegt nahe, daß die Differenz der Stromwärme während der Entladung zuzuschreiben ist, y müßte dann wie die Stromwärme mit dem Quadrat der Spannung steigen. In der Fig. 7,

oberausgezogene Linie, sind die beobachteten y als Ordinaten, die Quadrate der Funkenspannung als Abszissen eingetragen; die Beobachtungen liegen offenbar sehr nahe der ausgleichenden Geraden, die nach der Methode der kleinsten Quadrate er-

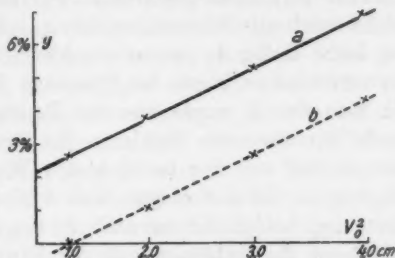


Fig. 7.

mittelt wurde. In der Tab. 4 sind unter „ y ausgeglichen“ die Punkte dieser Geraden für die betreffende Spannung angegeben, sie wichen nur sehr wenig von dem beobachteten Werte $(y_1 + y_2)/2$ ab. Bei allen Versuchen mit nicht allzu großer Wärmewirkung hat sich diese Geradlinigkeit bestätigt.

Kapazitätswirkung. Ehe ich jedoch auf die Wirkung der Stromwärme näher eingehe, soll eine andere eigentümliche Erscheinung besprochen werden, die in Fig. 7 sofort in die Augen fällt: die Gerade geht nicht durch den Nullpunkt des Koordinatensystems, sondern schneidet die Ordinatenachse oberhalb desselben bei 2,2 Proz. Die gerade Linie ist als ganze nach oben verschoben. Der Grund dieser Verschiebung liegt darin, daß bei diesen sehr schnellen Entladungen sich schon die Verschiebungsströme neben den Leitungsströmen

bemerkbar machen. Die Platte und die dielektrische Polarisation der Flüssigkeit wirken zusammen wie ein dem Widerstand der Löcher parallel geschalteter Kondensator.¹⁾ Der Galvanometerausschlag wird dadurch vergrößert, der Widerstand also scheinbar vermindert. Man kann diese Wirkung kompensieren, indem man dem Vergleichswiderstand ebenfalls einen passenden Kondensator parallel schaltet. In Fig. 7 entspricht die punktierte Linie einer mit kompensierender Kapazität aufgenommenen Versuchsreihe. Sie ist der ausgezogenen Linie merklich parallel; sie geht nicht ganz genau durch den Nullpunkt, weil die kompensierende Kapazität ein wenig zu groß gewählt war.

Bei den Versuchen wurde teils mit, teils ohne kompensierende Kapazität gearbeitet. Für die Auswertung der Versuche spielt die Kapazitätswirkung, solange sie nicht allzu groß ist, keine Rolle, da ja nur die Abweichung von dem Nullwert für verschiedene Werte der Spannung festgestellt werden sollte. Zu dem Zweck wurde aus den Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate die Gerade $y = A + BV_0^2$ berechnet und von den beobachteten Werten dann die Größe A abgezogen. In der obigen Tab. 4 sind in der letzten Reihe unter „ y_0 beob.“ die so nach Abzug des Nullwertes $A = 2,3$ erhaltenen Beobachtungswerte der Abweichungen der Leitfähigkeit von der normalen Leitfähigkeit eingetragen.

Wärmewirkung. Die gefährlichste Fehlerquelle ist die Wärmewirkung; sie ist proportional dem Quadrat der Potentialdifferenz, und man könnte annehmen, daß der geradlinige Verlauf der den Beobachtungen entsprechenden Kurve beweise, daß das Ansteigen von y mit dem Potential ausschließlich dem Anwachsen der Jouleschen Wärme zuzuschreiben wäre. Das Gefährliche liegt nun darin, daß die zu erwartende Abweichung von dem Ohmschen Gesetz nach Lenard ebenfalls proportional dem Quadrat der Feldstärke ist. Da sie negativ ist, so würde der Lenardeffekt nur bewirken, daß die Wärmewirkung scheinbar kleiner ausfällt, als sie sollte.

Die anfangs beabsichtigte Berechnung der Wärmewirkung

1) Die Theorie einer Kondensatorentladung durch Widerstände und Spulen mit Eigenkapazität ist nicht ganz einfach. Da sie von allgemeinerer Bedeutung ist, so soll sie von anderer Seite für sich behandelt werden.

ist aus verschiedenen Gründen unsicher. Einmal sind die Dimensionen der sehr kleinen Löcher besonders bei sehr dünnen Platten nicht sicher meßbar, dann wird die Energie der Entladung nicht allein in den Löchern verzehrt, sondern sie verteilt sich auf alle im Schwingungskreis vorhandenen Widerstände, und diese sind z. T. wieder gerade bei sehr dünnen Platten nicht genau genug bekannt; schließlich und hauptsächlich zeigte es sich, daß bei diesen sehr schnellen Entladungen eine Berechnung der Wärmewirkung, bei der der normale Temperaturkoeffizient der Elektrolyte zugrunde gelegt wird, nicht statthaft ist. Diese ganze Frage der Wärmewirkung der Kondensatorentladungen wird im hiesigen Institut zurzeit einer besonderen Untersuchung unterzogen, über deren Ergebnisse in Kürze berichtet werden wird.

Hier handelte es sich in erster Linie darum, die störende Fehlerquelle, die in dieser Temperaturerhöhung durch die Stromwärme liegt, zu beseitigen oder wenigstens so klein wie möglich zu machen. Es ließ sich ganz allgemein experimentell zeigen, daß die beobachteten Abweichungen y_0 stets mit der Stromwärme steigen und fallen, indem man in die Platten, mehr oder weniger, größere oder kleinere Löcher bohrte. Auf diese Weise ließ sich wohl wahrscheinlich machen, daß die vorhandenen Abweichungen auf Wärmewirkung beruhen, nicht aber ein zahlenmäßiger Nachweis der Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes erbringen. Es mußte versucht werden, die Wärmewirkung und den Lenardeffekt experimentell voneinander zu trennen. Das geschah, indem zunächst durch das Gefäß die Entladung eines großen Kondensators bei verhältnismäßig kleiner Spannung hindurchgeschickt wurde, woraus die Wärmewirkung zu entnehmen war. Dann wurden die eigentlichen Versuche mit einem kleinen Kondensator — also kleiner Wärmewirkung und hohen Spannungen — vorgenommen und hieran dann die Wärmekorrektur auf Grund der Versuche mit dem großen Kondensator angebracht. In Tab. 5 und Fig. 8 sind zwei solche Versuchsserien dargestellt. Unter I die Wärmeversuche mit der Kapa-

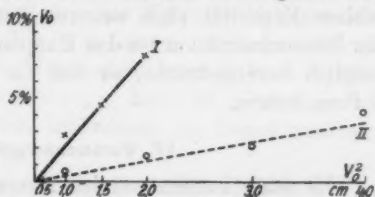


Fig. 8.

angebracht. In Tab. 5 und Fig. 8 sind zwei solche Versuchsserien dargestellt. Unter I die Wärmeversuche mit der Kapa-

zität $C = 3,3 \cdot 10^{-10}$ und die daraus berechnete Grade. Unter II die beobachteten Werte bei dem Spannungsversuch mit $C = 5 \cdot 10^{-10}$. Die bei II eingezeichnete punktierte Linie entspricht der Linie I mit einer im Verhältnis von

$$\frac{5 \cdot 10^{-10}}{3,3 \cdot 10^{-10}} = \frac{1}{6,6}$$

geringeren Neigung. Diese punktierte Linie würde die errechnete Wärmekorrektur darstellen. Die Abweichungen der Beobachtungen von der punktierten Linie sind in der Tabelle unter Δy wiedergegeben. Offenbar liegen sie innerhalb der Fehlergrenze der Beobachtung, die etwa 1 Proz. betragen dürfte.

Tabelle 5. Fig. 8.

Platte A. Vgl. Tab. 7. NaCl + 27% Rohrzucker.

I		II			
F.	y_0 beob.	F.	y_0 beob.	y_0 ber.	Δy
0,5	0,0	1,0	0,5 %	0,3 %	+0,2 %
1,0	2,9	2,0	1,5	1,2	+0,3
1,5	4,7	3,0	2,3	2,4	-0,1
2,9	7,8	4,0	4,4	3,6	+0,8

Daraus Wärmeleichung
für II: $y_0 = 0,00036 V_0^2$.

Immerhin erschien mir auch diese Art der Korrektur nicht völlig einwandfrei, weil, wie oben erwähnt, die Wärmeeinflüsse bei diesen schnellen Entladungen sich nicht normal verhalten, so daß es fraglich erschien, ob die Übertragung des Wärmeeinflusses bei großer Kapazität auf die Versuche mit kleiner Kapazität ohne weiteres statthaft ist. Deshalb wurde die Wärmekorrektur bei den Hauptversuchen so weit als irgend möglich herabgedrückt, so daß sie nicht mehr als höchstens 5 Proz. betrug.

IV. Versuchsergebnisse.

Es seien zunächst einige Messungen an dickeren Platten angeführt, bei denen die Wärmewirkung verschwindend ist oder doch kaum über die Fehlergrenzen hinausgeht, bei denen also eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz direkt hätte hervor-

Tabelle 6.

Hartgummiplatte.

$$h = 0,386 \quad n = 97 \quad r = 0,1 \quad C = 5 \cdot 10^{-10} \quad L = 10^4 \text{ cm}$$

$$\text{a) KHSO}_4 \quad \alpha = 0,0027$$

F.	V_0 (KV)	$\mathcal{E} \frac{10^5 \text{ Volt}}{\text{cm}}$	y_0
1,0 cm	31	0,1	+0,1 %
1,5 „	45	0,2	$\pm 0,0$
2,0 „	57	0,25	-0,1
2,5 „	68	0,3	$\pm 0,0$

$$\text{b) NaCl} \quad \alpha = 0,0028 \quad \text{Wärmegleichung: } y_0 = 0,00008 V_0^2$$

F.	V_0 (KV)	$\mathcal{E} \frac{10^5 \text{ Volt}}{\text{cm}}$	y_0 beob.	y_0 ber.	Δy
1,0	31	0,1	-0,1 %	+0,1 %	$\pm 0,0$ %
1,5	45	0,2	+0,2	+0,2	$\pm 0,0$
2,0	57	0,25	+0,2	+0,3	-0,1
3,0	81	0,35	+0,3	+0,5	+0,4
4,0	100	0,45	+1,3	+0,8	+0,5

treten müssen. In der Tab. 6 sind der Reihe nach zunächst wieder die Konstanten von Platte, Stromkreis und Elektrolyt angegeben, dann in den eigentlichen Tabellen in der ersten Reihe die Schlagweite in Zentimetern, in der zweiten Reihe die den benutzten Elektroden — Halbkugeln von 3 cm Radius — entsprechenden Funkenpotentiale, dann die Feldstärke \mathcal{E} in runden Zahlen und die beobachteten Abweichungen y_0 angegeben. Während bei dem in Tab. 6 unter a) dargestellten Versuch überhaupt noch keine merkliche Abweichung erkennbar ist, tritt bei den höheren Feldstärken des Versuchs b) schon die Wärmewirkung hervor. Die aus einem vorausgegangenen „Wärmeversuch“ und der „Wärmegleichung“ $y_0 = B \cdot V_0^2$ ermittelte kleine Wärmekorrektur „ y_0 ber.“ ist daher hier angebracht, die übrigen Differenzen Δy liegen durchaus innerhalb der Fehlergrenzen.

Von besonderem Interesse sind natürlich diejenigen Versuche, bei denen die Feldstärke groß ist, da ja der zu erwartende Lenardeffekt proportional dem Quadrat der Feldstärke steigt. Es ist daher im folgenden eine größere Anzahl

von Versuchen mit Platten von 1, 0,5 und 0,23 mm Dicke angeführt. Als Elektrolyte wurden NaCl, H_2SO_4 , $KHSO_4$ und schließlich NaCl mit Zusatz von Zucker gewählt. H_2SO_4 wegen des schnellen H-Ions, $KHSO_4$, weil diese Flüssigkeit einen anormal niedrigen Temperaturkoeffizienten besitzt, und NaCl mit Zuckerzusatz, um eine Flüssigkeit mit vermehrter innerer Reibung zu untersuchen. Die Leitfähigkeit aller Flüssigkeiten wurde so gewählt, daß der Widerstand des Gefäßes stets etwa 100 Ohm betrug. Die Leitfähigkeit war also bei der gleichen Platte bei allen Flüssigkeiten annähernd die gleiche.

In den Tabellen 7a bis 7c und 8a bis 8b sind die Versuchsreihen bei der Platte A ($h = 1$ mm) und der Platte B ($h = 0,5$ mm) angegeben. In den Tabellen 9 und 10 sind die mit den gleichen Platten gewonnenen Schlußergebnisse nochmals zusammengestellt.

Tabelle 7a bis 7c.

Platte A. Rotes Cellon.

$$n = 97 \quad h = 0,10 \quad r = 0,05 \quad C = 5 \cdot 10^{-10} \quad L = 10^4 \\ x = 0,0027$$

a) NaCl

F.	y_0 beob.	y_0 ber.	Δy
1,0	0,5 ‰	0,4 ‰	+0,1 ‰
2,0	1,6	1,3	+0,3
3,0	3,1	2,6	+0,5
4,0	4,6	4,0	+0,6

Wärmegleichung:

$$y_0 = 0,00040 V_0^2$$

b) H_2SO_4

F.	y_0 beob.	y_0 ber.	Δy
1,0	0,7 ‰	0,4 ‰	+0,3 ‰
2,0	1,5	1,4	+0,1
3,0	3,3	2,7	+0,6
4,0	5,0	4,1	+0,9

Wärmegleichung:

$$y_0 = 0,00041 V_0^2$$

c) NaCl + 27 Proz. Rohrzucker
(vgl. Fig. 8)

F.	y_0 beob.	y_0 ber.	Δy
1,0	0,5 ‰	0,3 ‰	+0,2 ‰
2,0	1,5	1,2	+0,3
3,0	2,3	2,4	-0,1
4,0	4,4	3,6	+0,8

$$\text{Wärmegleichung: } y_0 = 0,00036 V_0^2$$

Tabelle 8a bis 8d.

Platte B. Hartgummi.

$$n = 813 \quad h = 0,05 \quad r = 0,02 \quad C = 5 \cdot 10^{-10} \quad L = 10^4 \quad \kappa = 0,0012$$

a) NaCl

F.	y_0 beob.	y_0 ber.	Δy
1,0	0,7 ‰	0,6 ‰	+0,1 ‰
2,0	1,8	2,1	-0,3
3,0	3,2	4,1	-0,9
4,0	5,5	6,2	-0,7

Wärmegleichung:

$$y_0 = 0,00031 V_0^2$$

c) KHSO₄

F.	y_0 beob.	y_0 ber.	Δy
1,0	0,5 ‰	0,5 ‰	0,0 ‰
2,0	2,1	1,6	+0,5
3,0	3,9	3,2	+0,7
4,0	6,0	4,9	+1,1

Wärmegleichung:

$$y_0 = 0,00048 V_0^2$$

b) H₂SO₄

F.	y_0 beob.	y_0 ber.	Δy
1,0	0,5 ‰	0,6 ‰	-0,1 ‰
2,0	1,7	2,0	-0,3
3,0	3,3	3,9	-0,6
4,0	5,4	6,0	-0,6

Wärmegleichung:

$$y_0 = 0,00060 V_0^2$$

d) NaCl + 47 Proz. Rohrzucker

F.	y_0 beob.	y_0 ber.	Δy
1,0	0,2 ‰	0,5 ‰	-0,3 ‰
2,0	2,3	1,6	+0,7
3,0	3,2	3,1	+0,1
4,0	5,7	4,7	+1,0

Wärmegleichung:

$$y_0 = 0,00047 V_0^2$$

Tabelle 9.

Ergebnisse bei Platte A.

$\frac{1}{\Omega}$ 10 ⁵ Volt cm	Δy		
	NaCl	H ₂ SO ₄	NaCl + 27 ‰ Rohrzucker
0,5	+0,1 ‰	+0,3 ‰	+0,2 ‰
1,0	+0,3	+0,1	+0,3
1,5	+0,5	+0,6	-0,1
2,0	+0,6	+0,9	+0,8

Tabelle 10.

Ergebnisse bei Platte B.

$\frac{1}{\Omega}$ 10 ⁵ Volt cm	Δy			
	NaCl	H ₂ SO ₄	KHSO ₄	NaCl + 47 ‰ Rohrzucker
1,0	+0,1 ‰	-0,1 ‰	±0,0 ‰	-0,3 ‰
2,0	-0,3	-0,3	+0,5	+0,7
3,0	-0,9	-0,6	+0,7	+0,1
4,0	-0,7	-0,6	+1,1	+1,0

In den Tabellen 11a, 11b und 12 sind noch zwei Versuche mit einer besonders dünnen Platte von $h = 0,23$ mm bei H_2SO_4 - und $NaCl$ -Füllung angegeben. Bei dieser Platte konnten nicht die höchsten Funkenpotentiale verwandt werden, da bei 3 cm Schlagweite (vgl. Tab. 11) deutlich Funkenbildung zu erkennen war. Trotzdem war bei ihr die Feldstärke bei $F. = 2,5$ cm die höchste ($5,5 \cdot 10^{-5}$ Volt/cm), die ich erreicht habe.

Tabelle 11.

Platte C. Hartgummi.

 $n = 1084 \quad r = 0,013 \quad h = 0,023 \quad C = 5,8 \cdot 10^{-10} \quad L = 10^4 \quad \kappa = 0,00094$ a) H_2SO_4 b) $NaCl$

F.	y_0 beob.	y_0 ber.	Δy
0,5	0,4 %	0,3 %	+0,1 %
1,0	0,9	1,0	-0,1
1,5	1,9	2,0	-0,1
2,0	2,7	3,3	-0,6
2,5	4,6	4,8	-0,2
3,0	(8,7)	Funkenbildung!	

Wärmegleichung:

$$y_0 = 0,0010 V_0^2$$

F.	y_0 beob.	y_0 ber.	Δy
1,0	0,6 %	0,5 %	+0,1 %
1,5	1,1	1,0	+0,1
2,0	1,7	1,7	$\pm 0,0$
2,5	2,3	2,4	-0,1
3,0	(8,9)	Funkenbildung!	

Wärmegleichung:

$$y_0 = 0,00051 V_0^2$$

Tabelle 12.

Ergebnisse bei Platte C.

$\frac{10^5 \text{ Volt}}{\text{cm}}$	Δy	
	H_2SO_4	$NaCl$
1,5	+0,1 %	—
2,5	-0,1	+0,1 %
4,0	-0,1	+0,1
5,0	-0,6	$\pm 0,0$
5,5	-0,2	-0,1

Aus allen Tabellen ist zu entnehmen, daß nirgends größere Abweichungen Δy auftreten, welche über die zu erwartenden Beobachtungsfehler hinausgehen. Nur einmal tritt bei der $KHSO_4$ -Lösung eine Abweichung von über 1 Proz. (1,1 Proz.) auf, jedoch sind bei dieser Flüssigkeit mit anormal niedrigem Temperaturkoeffizienten die Bedenken wegen der Wärmekorrektur besonders groß, so daß auch hier die Differenz der ungenauen Wärmekorrektur zuzuschreiben sein dürfte, und

nicht etwa einer Abweichung vom Ohmschen Gesetz. Diese Abweichung müßte bei der Schwefelsäure mit dem schnellsten Ion am stärksten hervortreten, aber gerade hier sind die Abweichungen klein und überall innerhalb der Fehlergrenzen (vgl. z. B. Tab. 10 und 12, bei denen die Feldstärken die höchsten Werte erreichen).

Ich glaube, durch diese Versuche den Beweis gebracht zu haben, daß bis zu Feldstärken von etwa 500000 Volt/cm das Ohmsche Gesetz für Elektrolyte innerhalb von etwa 1 Proz. gültig bleibt. Darin liegt eine qualitative Bestätigung der Lenardschen Theorie, nach der die Abweichungen unter meinen Versuchsbedingungen ebenfalls sehr klein sind und im Höchstfall 1 bis 2 Promille betragen müßten. Eine quantitative Prüfung war leider nicht möglich, da ich Feldstärke und Meßgenauigkeit nicht weiter zu steigern vermochte.

Jena, Physik. Inst. d. Univ., 13. Oktober 1923.

**2. Über die Asymmetrie der Elektronenemission
an sehr dünnen Metallschichten
unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen;
von W. Seitz.**

Nach den Arbeiten von Bragg und Madsen¹⁾, Beatty²⁾, Cooksey³⁾ u. a. erzeugen R.-Strahlen beim Durchgang durch ein Metall auf der Austrittseite eine intensivere Elektronenemission als auf der Eintrittseite, vorausgesetzt, natürlich, daß die R.-Str. in der Metallschicht keine erhebliche Schwächung erleiden. Bei allen bisher ausgeführten Unternehmungen dieses Effekts wurde die Elektronenstrahlung dadurch gemessen, daß vor, bzw. hinter der Metallschicht die Leitfähigkeit der Luft, die im wesentlichen nur durch die Elektronenstrahlung hervorgerufen wird, bestimmt wurde. Es ist der Einwand nicht von der Hand zu weisen, die so gefundene Asymmetrie könnte auf irgendwelche sekundäre Effekte zurückzuführen sein, auf jeden Fall aber bleibt unentschieden, ob auf der Rückseite mehr Elektronen austreten, oder ob ihre Zahl dieselbe wie auf der Vorderseite und nur ihr Ionisationsvermögen größer ist.

Ich hielt es deshalb für angebracht, die Erscheinung zu prüfen, indem ich im höchsten Vakuum die Aufladung eines dünnen Blättchens, das nur auf der einen Seite einen metallischen Belag hatte, also im wesentlichen nach einer Seite Elektronen abgeben konnte, und das bald mit der metallischen, bald mit der nicht metallischen Seite der R.-Röhre zugewendet war, bestimmte.

Die Versuchsanordnung ergibt sich aus der nachfolgenden Figur.

1) W. K. Bragg u. Madsen, Trans. Roy. Soc. South Australien 32. Mai 1908.

2) R. T. Beatty, Proc. Phil. Soc. Cambridge 15. S. 492. 1910.

3) C. D. Cooksey, Phil. Mag. VI. 24. S. 38. 1912; Nature LXXVII. S. 509. 1908.

Die R.-Str., die von der 44 cm entfernten Antikathode einer Coolidgeöhre kamen, traten, durch Bleiblenen in geeigneter Weise abgegrenzt, zunächst durch das Fenster *F* in das Hochvakuumgefäß ein. Das Fenster bestand aus ungefähr $\frac{1}{10}$ mm starkem Aluminiumblech, das auf der Innenseite schellackiert war, um den Austritt von Elektronen zu verhindern. Um aber vielleicht doch noch entstehende Elektronen zur Seite zu biegen, befand sich das Röhrchen direkt hinter dem Fenster zwischen den Polen eines Hufeisenstahlmagnets. Allerdings war es ohne merklichen Einfluß auf die Messungen, ob dieser Magnet vorhanden war oder nicht.

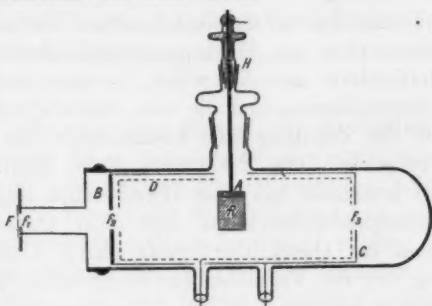


Fig. 1.

Der Zylinder *C* bestand aus aufeinandergewalztem Aluminiumkupferblech, wobei das Aluminium die Innenseite bildete, um die Erzeugung von Elektronen durch zerstreute R.-Str. möglichst zu verringern. Die Vorderwand mit dem Diaphragma *f*₁ war außen mit 2 mm starkem Bleiblech belegt. Das vom Zylinder *C* isolierte Drahtnetz *D*, das aus 0,1 mm starkem Kupferdraht gefertigt war und eine Maschenweite von 1 mm hatte, konnte geerdet werden, während der Zylinder mit Hilfe einer kleinen Akkumulatorenbatterie auf + 50 bzw. 100 Volt gebracht wurde. Dadurch sollten event. von der Innenwand ausgehende langsame Elektronen zurückgetrieben werden. Doch zeigte sich der Einfluß eines solchen Feldes auf die Meßresultate als gering. Bei einer Reihe von Versuchen wurde das Netz negativ geladen und der Zylinder geerdet.

Nachdem die R.-Str. das später zu beschreibende Plättchen *R* (in der Figur um 90° gedreht) passiert haben, treten

sie durch das Diaphragma f_3 aus dem Zylinder wieder aus. Sämtliche Diaphragmen sind so bemessen, daß der Zylinder und das Netz auf der Innenseite, so wie der Halter A des Plättchens R von direkten R.-Str. nicht getroffen wird. Der Schlitz S im Zylinder und Netz ist so schmal, daß das Plättchen (Größe 15×18 mm), das in den Halter A eingeklemmt ist, eben noch eingeführt werden kann. Mit Hilfe des Schliffs R wird das Plättchen um 180° gedreht, seine Aufladung bestimmt ein Dolezaleksches Elektrometer (Ladungsempfindlichkeit mit Harmsschen Kondensator gemessen $1,37 \cdot 10^{-13}$ Coulomb pro Millimeter Ausschlag).

Selbstverständlich war die Coolidgeöhre, die mit Induktor und Gasunterbrecher mit Hochspannungsgleichrichter, sowie isolierter Heizbatterie betrieben wurde, in einen starkwandigen Bleikasten eingeschlossen, und die oben beschriebene Vakuumröhre, sowie die Zuleitung zum Elektrometer mit geerdeten Bleihüllen umgeben. Die Evakuierung dieser Röhre besorgte ein Aggregat bestehend aus einer Gaedeschen Kapselpumpe, einer Rotationsquecksilberpumpe und einer Quarzdiffusionspumpe, wobei die Quecksilberdämpfe durch Alkoholkohlensäurekühlung von der Versuchsröhre ferngehalten wurden.

Das Kathodenpotential der Coolidgeöhre entsprach einer Funkenstrecke von 2,90 cm zwischen Kugeln von 6,8 cm Durchmesser, d. i. 78000 Volt.¹⁾

Es wurden zwei Arten von einseitig mit einer Metallschicht überzogenen Plättchen verwendet, Celluloidplättchen, die aus Packfilms, deren Gelatineschicht entfernt worden, geschnitten waren und Kohlenstofftelephonmembranen von 0,4 mm Dicke. Diese Plättchen wurden in einer mit verdünntem Argon gefüllten Röhre nach der bekannten Weise bei Glimmentladung verschieden lang mit Platin einseitig bestäubt. Bei den so behandelten Zelluloidplättchen wurde die Lichtabsorption für Rot und Grün mit einem Spektralphotometer gemessen, und versucht, nach der Methode von Hagen und Rubens²⁾ daraus die Dicke der Platinschicht zu berechnen.

1) Die Röntgenstrahlung war demnach bereits reich an K-Strahlung des Wolfram.

2) E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 8. S. 432. 1902.

Wenn J' die Lichtintensität nach Durchgang durch ein unplattiertes Plättchen bedeutet, J'' jene hinter dem plattierten, R den Reflexionskoeffizienten, α den Absorptionskoeffizienten und d die Dicke des Platins, so ist

$$\frac{J''}{J'} = (1 - R) 10^{-\alpha d}$$

und daraus

$$d = \frac{1}{\alpha} \left(\lg \frac{J'}{J''} + \lg (1 - R) \right),$$

wobei wir nach Hagen und Rubens

für Rot ($\lambda = 0,7 \mu$) $R = 0,69$ und $\alpha = 37,4$

für Grün ($\lambda = 0,55 \mu$) $R = 0,61$ und $\alpha = 37,6$

setzen.

Leider läßt sich diese Formel nur für Schichten, deren Dicke größer als $20 \mu\mu$ ist, einigermaßen streng anwenden, da für dünnere R nicht bekannt ist. Demnach hat selbst in dem Falle, wo diese Formel die Schichtdicke $15 \mu\mu$ ergibt, diese Zahl nur angenäherte Gültigkeit, worauf es hier im übrigen auch nur ankommt. Die Stärke der dünneren bestäubten Plättchen kann man von diesem Plättchen ausgehend aus der Bestäubungsdauer, die man wohl der schließlich erhaltenen Dicke proportional setzen darf, abschätzen. Auf diese Weise sind die Zahlen in Kolumne 2 der Tab. I entstanden. Es wurde dann auch versucht, aus der Bestäubungsdauer den gleichen Schluß auf die Dicke des Platinbelags des Kohlenplättchen zu ziehen. Die Zahlen der Tab. II in Kolumne 1 sind so berechnet. Daß bei gleicher, so geschätzter Schichtdicke die Intensität der Elektronenstrahlung bei Kohlenplättchen größer als bei Celluloidplättchen ist, erklärt sich wohl ohne weiteres aus der Rauigkeit der Oberfläche. Hierauf ist auch zurückzuführen, daß die Versuche mit Kohle etwas weniger übersichtliche Resultate ergaben.

Die Messung bestand also darin, die Aufladung des Plättchens und des damit verbundenen Elektrometers während einer bestimmten Dauer der Bestrahlung mit R.-Str. zu bestimmen, wenn einmal die Metallseite der R.-Röhre zugewandt, das anderemal um 180° gedreht war. Selbstverständlich wurde

Tabelle I.

Platinierte Celluloidplättchen.

Bestäubungs- dauer Sek.	Dicke $\mu\mu$	Netz und Zylinder geerdet			Netz — 50 Volt Zylinder geerdet		
		E_a	E_i	E_a/E_i	E_a	E_i	E_a/E_i
Bis zur Undurchsichtigkeit platiniert		171,0	149,8	1,14	93,0	79,7	1,17
1000	15,0 (opt. best.)	105,5	96,0	1,10			
500	7,5	58,5	53,4	1,10	31,8	25,0	1,27
375	5,6	42,5	39,1	1,09	21,8	17,9	1,22
100	1,5	25,0	22,9	1,09			
50	0,75	18,4	18,5	0,995			
40	0,60	15,4	14,6	1,05			

Tabelle II.

Platinierte Kohleplättchen.

Bestäubungs- dauer Sek.	Dicke $\mu\mu$	Netz und Zylinder geerdet			Netz — 100 Volt Zylinder geerdet		
		E_a	E_i	E_a/E_i	E_a	E_i	E_a/E_i
500	7,5	107,0	101,5	1,05	39,4	33,5	1,18
250	3,75	89,4	85,6	1,04	36,4	33,1	1,10
175	2,65	39,5	37,0	1,07			
100	1,50	31,3	29,0	1,08			
50	0,75	22,7	20,8	1,09			
40	0,60	19,4	19,2	1,01			
35	0,53	9,3	9,4	0,99			
0	0	-1,0	-1,0		-2,4	-2,4	

geprüft, ob nicht irgendwelche Asymmetrie der Anordnung die Ursache für den Unterschied des Effektes in den beiden Stellungen des Plättchens ist, und ob auch Ladung auftrat, wenn der Metallbelag fehlte. Wie die letzte Zeile der Tab. II zeigt, rufen die R.-Str. an einem unplatinierten Kohleplättchen, falls das Netz geerdet ist, eine eben noch merkliche negative Ladung, entsprechend einem Elektrometerskalenteil in 90 Sek., hervor, die vermutlich von Elektronen, welche durch zerstreute R.-Str. am Netz und Zylinder ausgelöst werden, herrühren.

Diese negative Ladung erreicht größere Werte (2 bzw. 2,4 Skalenteile in 90 Sek.), wenn das Netz gegen das Plättchen und den Zylinder ein Potential von -50 bzw. -100 Volt hat. Durch diesen Effekt wird also bei den übrigen Messungen die positive Ladung des Plättchens etwas zu klein, und es wurde daher in den Tabellen an den direkt abgelesenen Elektrometerausschlägen Korrekturen angebracht, entsprechend obigen an unplatinierter Kohleplättchen gemachten Beobachtungen. Diese Korrektur beeinflusst aber den Wert von E_a/E_i nur bei den Plättchen mit dünnstem Platinbelag.

Die in den Tabellen angegebenen Zahlen beziehen sich auf eine Röntgenstrahlung, die durch 3 mm Aluminium filtriert war. E_a bedeutet den Elektrometerausschlag in 90 Sek. bei abgewandeter Platinschicht (Austrittseffekt), E_i den entsprechenden Ausschlag in der entgegengesetzten Stellung (Einfalleffekt).

Die drei letzten Spalten der Tabellen geben die Effekte an für den Fall, daß das Netz gegen das Plättchen, sowie gegen den Zylinder auf -50 Volt bzw. -100 geladen war, wodurch die langsamen Elektronen zurückgetrieben und der Effekt nahezu auf die Hälfte bzw. ein Drittel verringert wurde.

Wie beide Tabellen zeigen, ist abgesehen von den dünnsten Platinschichten E_a/E_i durchweg größer als Eins, es treten also tatsächlich auf der abgewandten Seite mehr Elektronen aus; daß bei der äußerst regelmäßigen Schicht auf Celluloid E_a/E_i deutlich größer als auf der matten regellosen Oberfläche der Kohle ist, erscheint verständlich.

Durch ein Gegenfeld von 50 bzw. 100 Volt wird E_a/E_i deutlich vergrößert, ein Zeichen, daß, wie zu erwarten, die langsamen Elektronen die Asymmetrie, die wohl nur den primär von R.-Str. erzeugten schnellen Elektronen zukommt, verschleiern.

Wenn nun durch diese Versuche einwandfrei festgestellt ist, daß aus dem Metall in der Richtung der R.-Str. mehr Elektronen austreten als in der entgegengesetzten, so ist doch noch die Frage zu beantworten, ob dies auch für das Metallatom selbst gilt. Es wäre auch denkbar, daß aus den Atomen im Mittel nach allen Seiten gleich viel Elektronen ausgesandt

werden, daß diese aber in der genannten Richtung eine größeren Geschwindigkeit haben und deshalb weniger absorbiert werden, also in größerer Menge aus dem Inneren an die Oberfläche gelangen. Eine Entscheidung dieser Frage könnte die Bestimmung der Asymmetrie des Elektroneneffektes bei verschiedener Dicke der Metallschicht geben.

In dem Fall daß die aus den Atomen selbst austretende Elektronenzahl in der Richtung der R.-Str. größer, die Geschwindigkeit dagegen im Mittel in allen Richtungen gleich ist, muß die Asymmetrie E_a/E_i bei den allerdünnsten Schichten am größten sein, weil sich die diffuse Zerstreuung im Metall noch nicht geltend macht; im andern Fall aber, wo die Elektronenzahl in allen Richtungen gleich, die Geschwindigkeitsverteilung aber unsymmetrisch ist, muß der Wert von E_a/E_i bei abnehmender Schichtdicke sich dem Wert 1 nähern und ist bei größerer Dicke infolge der verschieden starken Absorption größer als 1. Es erscheinen die beiden Tabellen die letztere Annahme zu bestätigen, doch möchte ich die Frage noch nicht für sicher entschieden erachten, da bei den dünnsten Plättchen der Elektroneneffekt so klein ist, daß diese Resultate durch irgendwelche Fehlerquellen entstellt sein könnten. Der Asymmetrieeffekt wurde auch bei einem Celluloidplättchen untersucht, das auf der einen Seite mit 0,0006 mm starkem Blattaluminium beklebt war. Da die Elektronenemission des Al sehr schwach ist, mußte davon abgesehen werden, die R.-Str. wie bisher zu filtrieren.

Es ergab sich

$$\frac{E_a}{E_i} = 1,31.$$

Ferner wurden in der gleichen Weise ein 0,2 mm dickes Aluminiumblech, das auf der einen Seite in der Argonröhre dünn verkupfert war, untersucht. Da die Elektronenemission des Aluminiums gegenüber der des Kupfers nahezu zu vernachlässigen ist, war zu erwarten, daß die Aufladung höher werde, wenn das Kupfer auf der Austrittseite der R.-Str. sich befindet. Dies bestätigen folgende Zahlen:

E_a = Elektrometerrausschlag, wenn Kupfer auf der Austrittseite der R.-Str.,

E_i = Elektrometerschlag, wenn Kupfer auf der Eintrittsseite der R.-Str.

Die R.-Str. sind durch 6 mm Aluminium gefiltert.

Wenn Netz und Zylinder geerdet . . . $\frac{E_a}{E_i} = 1,14$.

Wenn Netz — 100 Volt, Zylinder geerdet $\frac{E_a}{E_i} = 1,20$.

Dieser Versuch dient als weiterer sicherer Beweis dafür, daß tatsächlich die Elektronenzahl der beobachteten Austrittsstrahlung größer als die der Eintrittsstrahlung ist.

3. *G. A. Schotts Form der relativistischen Dynamik
und die Quantenbedingungen;*
von *M. v. Laue.*

Trotzdem sich die relativistische Dynamik in weitgehender Analogie zur klassischen ausbilden läßt, leidet sie bei der Anwendung auf bestimmte Probleme meist unter dem Übelstand, daß gewisse, nicht ganz einfache Wurzelausdrücke auftreten, welche sich in letzter Linie auf die Wurzel im Ausdruck für die Energie eines Massenpunkts von der Geschwindigkeit q und der Masse m ,

$$\frac{mc^2}{\sqrt{c^2 - q^2}},$$

zurückführen lassen. Für die Bewegung eines einzelnen Ladungsträgers in einem statischen elektrischen und magnetischen Felde hat G. A. Schott¹⁾ dem abzuhelpen gewußt, indem er statt der Zeit t die Eigenzeit τ des Körpers einführt. Verstehen wir unter φ' die Ableitung irgendeiner Größe φ nach τ , unter Φ das skalare Potential des elektrischen und unter \mathfrak{A} das vektorielle Potential des magnetischen Feldes, so lauten nach ihm die Bewegungsgleichungen in den rechtwinkligen Koordinaten x, y, z :

$$(1) \quad \frac{d}{d\tau} \left(m x' + \frac{e}{c} \mathfrak{A}_x \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{(E - e \Phi)^2}{2mc^2} + \frac{e}{c} (w \mathfrak{A}) \right] \text{ usw.}$$

w ist dabei der Vektor mit den Komponenten x', y', z' , also die auf die Eigenzeit τ bezogene Geschwindigkeit des Körpers. Sie steht mit der auf t bezogenen Geschwindigkeit q in demselben Zusammenhang, wie bei irgendeiner Größe φ die Ableitung φ' nach τ zur Ableitung $\dot{\varphi}$ nach t , nämlich:

1) G. A. Schott, *Electromagnetic radiation*. Cambridge 1912. Vgl. auch den demnächst erscheinenden Band VI des *Marx'schen Handbuchs der Radiologie*. Zwar hat schon A. Sommerfeld (*Phys. Zeitschr.* 17. S. 491. 1916) bei der quantentheoretischen Behandlung des Zeemaneffekts die Eigenzeit eingeführt, sonst aber nicht die Schottsche Form der Bewegungsgleichungen benutzt.

$$(2) \quad q' = \frac{c}{\sqrt{c^2 - q^2}} \dot{\Phi}, \quad w = \frac{c}{\sqrt{c^2 - q^2}} q.$$

E ist eine Konstante, und zwar die Energie der Bewegung. Von den Bewegungsgleichungen der klassischen Dynamik unterscheiden sich die Formeln (1) (abgesehen von der Bedeutung der unabhängigen Veränderlichen) nur dadurch, daß die potentielle Energie $e\Phi$ ersetzt ist durch

$$(3) \quad -\frac{(E - e\Phi)^2}{2mc^2}.$$

Deswegen verläuft die Durchrechnung eines bestimmten Problems auch rechnerisch genau wie in der klassischen Dynamik, und man hat nur bei der Bestimmung der sechs Integrationskonstanten dafür Sorge zu tragen, daß die Energie den Wert E erhält. Man kann z. B. den Energiesatz sogleich in der Form

$$(4) \quad \frac{1}{2} m w^2 - \frac{(E - e\Phi)^2}{2mc^2} = \text{const}$$

hinschreiben; nur muß man notwendigerweise die Konstante gleich $-\frac{1}{2} m c^2$ setzen, denn nur dann geht (4), wenn man w^2 nach (2) durch q^2 ausdrückt, in die Gleichung über:

$$(4a) \quad E = \frac{m c^2}{\sqrt{c^2 - q^2}} + e\Phi.$$

Auch die relativistischen Probleme der Quantentheorie lassen sich am einfachsten nach diesem Verfahren behandeln, da ja bei ihnen (bisher wenigstens) dessen Voraussetzungen immer erfüllt sind. Nun beziehen sich die Quantenregeln auf Integrale von der Form

$$(5) \quad \int \psi_i d\varphi_i,$$

wobei die φ_i beliebige Koordinaten, die ψ_i die zugehörigen Impulse bedeuten. In Übertragung des aus der klassischen Dynamik befolgten Verfahrens wird man letztere aus dem kinetischen Potential

$$(6) \quad \Omega = \frac{1}{2} m w^2 + \frac{(E - e\Phi)^2}{2mc^2} + \frac{e}{c} (w\mathfrak{A})$$

durch die Differentiation nach den Ableitungen φ_i' , also

$$\psi_i = \frac{\partial \Omega}{\partial \varphi_i'}$$

zu definieren haben. Denn der „klassische“ Wert dieses Potentials ist

$$\frac{1}{2} m q^2 - e \Phi + \frac{e}{c} (q \mathcal{A}).$$

Andererseits aber hat man bei diesen Problemen bisher die Integrale (5) so ausgewertet, daß man die Impulse aus dem kinetischen Potential

$$(7) \quad \mathcal{L}^* = -m c \sqrt{c^2 - q^2} - e \Phi + \frac{e}{c} (q \mathcal{A})$$

durch Differentiation nach den Geschwindigkeiten $\dot{\varphi}_i$ gewann, also

$$\psi_i^* = \frac{\partial \mathcal{L}^*}{\partial \dot{\varphi}_i}.$$

Es fragt sich, ob beide Verfahren zum gleichen Wert für eines der Integrale (5) führen. Und dies ist offensichtlich dann der Fall, wenn identisch in den φ_i und den $\dot{\varphi}_i$ die Gleichungen

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varphi_i'} = \frac{\partial \mathcal{L}^*}{\partial \dot{\varphi}_i}$$

gelten.

Nun ist nach (6):

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varphi_i'} = \frac{1}{2} m \frac{\partial (w^2)}{\partial \varphi_i'} + \frac{e}{c} \frac{\partial (w \mathcal{A})}{\partial \varphi_i'};$$

und nach (7):

$$\frac{\partial \mathcal{L}^*}{\partial \dot{\varphi}_i} = \frac{1}{2} m \frac{c}{\sqrt{c^2 - q^2}} \frac{\partial (q^2)}{\partial \dot{\varphi}_i} + \frac{e}{c} \frac{\partial (q \mathcal{A})}{\partial \dot{\varphi}_i}.$$

Das skalare Produkt $(w \mathcal{A})$ ist in den φ_i' linear, ebenso wie $(q \mathcal{A})$ in den $\dot{\varphi}_i$; das erstere geht in das andere über, wenn man alle φ_i' durch die $\dot{\varphi}_i$ ersetzt. Deshalb ist

$$\frac{\partial (w \mathcal{A})}{\partial \varphi_i'} = \frac{\partial (q \mathcal{A})}{\partial \dot{\varphi}_i}.$$

Ferner ist w^2 eine homogene quadratische Funktion der φ_i' und geht in q^2 über, falls man dieselbe Vertauschung vornimmt. Deswegen geht dabei auch $\partial (w^2)/\partial \varphi_i'$ in $\partial (q^2)/\partial \dot{\varphi}_i$ über, und diese beiden Differentialquotienten unterscheiden sich um denselben Faktor, wie φ_i' und $\dot{\varphi}_i$, d. h. es ist nach (2)

$$\frac{\partial (w^2)}{\partial \varphi_i'} = \frac{c}{\sqrt{c^2 - q^2}} \frac{\partial (q^2)}{\partial \dot{\varphi}_i}.$$

Damit ist der Nachweis erbracht, daß für jeden Impuls, also auch für jedes Integral von der Form (5), nach beiden Berechnungsarten derselbe Wert herauskommt.

Dies läßt sich natürlich auch auf andere Art zeigen. Man bestätigt z. B. leicht nach (6) und (7) die Gleichungen:

$$\sum \psi_i \varphi_i' = \sum \varphi_i' \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial \varphi_i'} = m w^2 + \frac{e}{c} (w \mathfrak{A}),$$

$$\sum \psi_i^* \dot{\varphi}_i = \sum \dot{\varphi}_i \frac{\partial \mathfrak{H}^*}{\partial \dot{\varphi}_i} = \frac{m c q^2}{\sqrt{c^2 - q^2}} + \frac{e}{c} (q \mathfrak{A}),$$

und schließt aus ihnen, daß sich bei einer Koordinatentransformation die ψ_i kontragredient zu den φ_i' , die ψ_i^* kontragredient zu den $\dot{\varphi}_i$ transformieren. Die φ_i' und $\dot{\varphi}_i$ aber unterliegen den gleichen Transformationsformeln und außerdem stimmen für die rechtwinkligen Koordinaten x, y, z , die man aus (1) ersieht, die Impulse ψ_x usw. mit ψ_x^* usw. überein. Also stimmen ψ_i und ψ_i^* auch für beliebige Koordinaten überein.

Drücken wir in (4) w^2 statt durch die φ_i' durch die Impulse ψ_i aus, so finden wir die Energie E als eine Funktion $E(q, \psi)$; und zwar als dieselbe Funktion, wie wenn wir in der gleichbedeutenden Gleichung (4a) q^2 durch die Impulse ausdrücken. Infolgedessen ergeben beide Berechnungsarten auch dieselbe Hamilton-Jacobische Differentialgleichung.

Dies läßt sich keineswegs schon daraus schließen, daß die Bahn des Teilchens und der Ort als Funktion der Zeit bei beiden Berechnungsarten gleich herauskommen muß; es könnte noch zwei verschiedene Wirkungsfunktionen S und S^* geben. Daraus folgt nämlich nur, wenn wir mit α_2 und α_3 die Konstanten bezeichnen, welche neben der Energiekonstanten $\alpha_1 = E$ in einer vollständigen Lösung dieser Differentialgleichung auftreten,

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_i} = \frac{\partial S^*}{\partial \alpha_i}.$$

Also muß zwischen S und S^* nur der Zusammenhang bestehen:

$$S(\alpha, q) = S^*(\alpha, q) + f(q).$$

Aber die Funktion f der Koordinaten q braucht keine Konstante, sie könnte sogar mehrwertig sein, so daß auch die Periodizitätsmoduln dieser Funktionen, welche für die Quantentheorie ihre Bedeutung haben, verschieden ausfallen. Erst wenn man die Tatsache hinzunimmt, daß für die Koordinaten x, y, z wegen $\psi_x = \psi_x^*$ usw. die Gleichungen

$$\frac{\partial S}{\partial x} = \frac{\partial S^*}{\partial x} \quad \text{usw.}$$

bestehen, so sieht man, daß die Funktion f nur eine bedeutungslose Konstante sein kann.¹⁾

In der Aufstellung der Hamilton-Jacobischen Differentialgleichung aber zeigt wieder das Schott'sche Verfahren seine Einfachheit. Denn man braucht diese Gleichung nur nach der klassischen Dynamik hinzuschreiben und dann die potentielle Energie durch den Ausdruck (3) und, wie in (4), die bei der klassischen Dynamik willkürliche Konstante durch $-\frac{1}{2} m c^2$ zu ersetzen.

1) Dieser Absatz ist aus einer Besprechung mit Hrn. W. Gordon hervorgegangen.

4. *Abklingungszeit und Verweilzeit angeregter Atome;* *von Gustav Mie.*

1. Die Versuchsergebnisse W. Wiens über die Abnahme der Lichtemission eines Kanalstrahls, der in einen völlig gasfreien Raum hineinschießt, sind von ihm selber in seiner ersten Veröffentlichung¹⁾ durch die allmähliche Abklingung der Lichtemission der einzelnen Atome gedeutet worden. Dieser Deutung habe ich mich in einer an die Wiensche Arbeit anknüpfenden theoretischen Untersuchung²⁾ angeschlossen. Maßgebend für die Abnahme der Kanalstrahlen-Helligkeit ist hiernach die Abklingungszeit des Atoms. Späterhin ist jedoch von mehreren Autoren die Ansicht vertreten worden, daß die Lichtemission der Atome ein fast momentan erfolgender Vorgang sei, und daß die Abnahme der Helligkeit des Kanalstrahls dadurch zu erklären sei, daß die Lichtblitze anfangs häufiger, später aber, wenn die Zahl der angeregten Atome abgenommen hat, seltener erfolgen. Nach dieser Ansicht ist die durchschnittliche Verweilzeit des Atoms im angeregten Zustand vor der explosionsartigen Lichtemission maßgebend für die Geschwindigkeit, mit der die Helligkeit der Kanalstrahlen abnimmt. Es ist aber nicht zu sehen, wie man diese zweite Ansicht mit der durch die Erscheinungen der Beugung und Interferenz bewiesenen Tatsache in Einklang bringen kann, daß das von den leuchtenden Atomen ausgesandte Licht Wellenzüge von mehreren Millionen Wellen bildet. Denn aus dieser Tatsache folgt, daß auch dann, wenn der Emissionsprozeß des Atoms selbst fast momentan vor sich geht, doch das aus ihm hervorgegangene Lichtgebilde sich im Laufe seiner weiteren Entwicklung in einen Wellenzug von einigen Millionen

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 60. S. 597. 1919.

2) G. Mie, Ann. d. Phys. 66. S. 237. 1921.

kohärenter Wellen auflöst. Es ist nämlich klar, daß sich nicht erst die Ausstrahlungen einer größeren Menge von Atomen zu kohärenten Wellenzügen zusammenschließen können, es sei denn, daß unsere jetzige Vorstellung vom Atomismus von Grund auf falsch wäre. Nach dieser Vorstellung sollen die Strahlungen der verschiedenen Atome ja gerade gänzlich inkohärent sein. Der lange Wellenzug muß sich also schon aus dem von einem einzelnen Atom ausgestoßenen Lichtgebilde entwickeln. Während der Entwicklung der Wellen kann sich das Wellenzentrum relativ zum Atom nur wenig bewegen, denn sonst würde die Theorie mit den Beobachtungen über den Dopplerschen Effekt in Konflikt kommen. Also auch wenn wir die Theorie der momentanen Lichtemission akzeptierten, so würden die von W. Wien aufgenommenen Kurven die Abklingung der aus dem ursprünglichen Lichtgebilde sich entwickelnden Strahlung wiedergeben, aber nicht die Verweilzeit. Nimmt man mit Einstein¹⁾ an, daß das Lichtatom mit Lichtgeschwindigkeit aus dem Atom herausschießt, so muß man auch die Konsequenz ziehen, daß dieses Lichtatom schon von vornherein mit der Wellenstruktur herauskommt, die man in großen Entfernungen an ihm beobachtet. Daraus folgt dann, daß der Vorgang der Lichtemission in einer Zeit abklingt, deren Größe ungefähr der von Wien berechneten Abklingungszeit gleichkommt. Auch wenn das Licht, wie in der Theorie der „Nadelstrahlung“ angenommen wird, nahezu in einer Richtung aus dem Atom herausschießt, so sind doch bei einer großen Zahl von Atomen alle Richtungen gleichwertig, und die Strahlung eines kleinen Volumenteilchens, in welchem sehr viele leuchtende Atome vorhanden sind, zeigt daher dieselbe Intensitätsverteilung, als wenn von den Atomen lauter Kugelwellen ausgingen. Danach muß die von Wien beobachtete Abnahme der Kanalstrahlen-Helligkeit von der Abklingung der von dem einzelnen Atom emittierten Strahlung herrühren. So führt schließlich jede Theorie zu dem Schluß, daß die Wienschen Kurven im wesentlichen Abklingungszeit, und nicht Verweilzeit, widerspiegeln.

2. Ich gehe im folgenden von der Annahme aus, daß die

1) A. Einstein, Phys. Ztschr. 18. S. 121. 1917.

Strahlung von Anfang an ihre Wellenstruktur hat, und daß das Atom in der Zeit, während welcher es die Strahlung abgibt, nach und nach von einem stationären Zustand in einen anderen stationären Zustand übergeht. Das Atom verweilt dabei also längere Zeit in nicht stationären Zuständen. Daß dies möglich ist, wird durch die Tatsache bewiesen, daß das Atom, wie man aus den Gesetzen der Brechung und der Reflexion des Lichtes weiß, eine auftreffende Wellenstrahlung in derselben Art wie ein Körnchen eines trüben Mediums diffus zerstreut. Nach der Quantentheorie ist dies so zu deuten, daß die Wellenstrahlung das Atom etwas aus seinem stationären Zustand herausbringt, und daß das Atom in dem nichtstationären Zustand, den es nun angenommen hat, strahlt. Es strahlt dabei um so stärker, je weiter es infolge der Intensität der auftreffenden Wellen von dem stationären Zustand entfernt gehalten wird. Ich nehme an, daß es sich bei der freien Ausstrahlung ähnlich verhält. Je weiter der momentane Zustand des Atoms von dem stationären Endzustand entfernt ist, um so stärker ist die Strahlung. Wenn das Maß der Entfernung durch den Energieüberschuß des momentanen Zustandes gegen den stationären Endzustand gegeben ist, so erklärt sich sehr einfach, warum die Abklingung einem Exponentialgesetz gehorcht. Ob beim Verlassen des oberen stationären Zustandes die Ausstrahlung zuerst schwach beginnt, um in einer gewissen Entfernung von ihm ein Maximum zu erreichen und dann exponentiell abzuklingen, oder ob die Strahlungsintensität sofort mit einem großen Wert beginnt und dauernd exponentiell sinkt, das können wir dahingestellt sein lassen. Ich habe mich früher¹⁾ für die erste Annahme ausgesprochen, aber ich halte heute die zweite Annahme für ebenso berechtigt. Der wesentliche Unterschied der nichtstationären Elektronenbahnen gegen die stationären besteht in der Energieabgabe des Atoms durch Strahlung. Infolgedessen sind die nichtstationären Bewegungen der Elektronen nicht periodisch, und man wird annehmen müssen, daß sie nicht mehr die einfachen Gesetze der klassischen Mechanik erfüllen, ähnlich wie für die nichtperiodischen Bewegungen

1) G. Mie, *Ann. d. Phys.* **66**. S. 241. 1921.

der Elektronen in den komplizierteren Atommodellen nach Niels Bohr die Gesetze der klassischen Mechanik ungültig sind.)

3. Sprunghafte Änderungen kann das Atom bekanntlich durch Zusammenstöße mit Elektronen oder mit anderen Atomen erfahren. Man unterscheidet Stöße erster und zweiter Art.) Bei einem Stoß erster Art geht das Atom plötzlich aus dem unteren stationären Zustand in einen höheren stationären Zustand über, indem die dazu nötige Energie von der Bewegungsenergie der beiden zusammenprallenden Korpuskeln entnommen wird. Ein Stoß erster Art kann nur dann eintreten, wenn bei dem Zusammenprall kinetische Energie von einer Größe, die mindestens dem Energieunterschied der beiden Niveaus gleichkommt, verfügbar wird. Bei einem Stoß zweiter Art geht das Atom umgekehrt vom oberen zum unteren Zustand über, indem die frei werdende Energie als Zuwachs der Bewegungsenergie der beiden Korpuskeln hervortritt. Ein Stoß zweier Atome, von denen mindestens das eine sich in einem höheren Zustand befindet, kann immer ein Stoß zweiter Art sein, wie langsam die Atome sich auch gegeneinander bewegen mögen. Kann das Atom auch in nichtstationären Zuständen einige Zeit verweilen, so müssen wir annehmen, daß es auch aus einem solchen Zwischenzustand durch einen Stoß plötzlich entweder in den oberen oder in den unteren stationären Zustand befördert werden kann. Wesentlich ist, daß das Endresultat eines wirksamen Stoßes immer ein stationärer Zustand des Atoms ist.

Es soll nun gezeigt werden, daß die Versuchsergebnisse von R. W. Wood³⁾ und von G. Cario⁴⁾ über die Abnahme der Lichtemission eines durch „optische Resonanz“ oder durch Elektronenstöße angeregten Metalldampfes bei Zusatz eines neutralen Gases, die Herr Cario auf die Existenz einer endlichen Verweilzeit zurückführt, unter den von mir gemachten Annahmen ebenso gut durch eine endliche Abklingungszeit der Atome erklärt werden können. Ich rechne unter folgenden vereinfachenden Voraussetzungen:

1) N. Bohr, Ztschr. f. Phys. 13. S. 184. 1923.

2) O. Klein und S. Rosseland, Ztschr. f. Phys. 4. S. 46. 1921.

3) R. W. Wood, Phys. Ztschr. 13. S. 353. 1912.

4) G. Cario, Ztschr. f. Phys. 10. S. 185. 1922.

1. Die Verweilzeit sei Null.
2. Das Gesetz der Abklingung sei rein exponentiell:

$$J = J_0 \cdot e^{-a \cdot t} = J_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}},$$

die Konstante τ wollen wir als die „Abklingungszeit“ bezeichnen, es ist diejenige Zeit, in welcher die Intensität der Atomstrahlung auf den e^{ten} Teil heruntergeht. Nach den Messungen von W. Wien ist τ von der Größenordnung $2 \cdot 10^{-8}$ sec.

3. Jeder Zusammenstoß eines angeregten Atoms mit einem Atom des beigemischten neutralen Gases führe den Übergang des Atoms in den unteren stationären Zustand herbei.

Die dritte Annahme übernehme ich von Hrn. G. Cario, der sie seiner Überslagsrechnung zugrunde legt. Da die Atome des beigemischten Gases sich verhältnismäßig langsam bewegen, so sind jedenfalls die Stöße erster Art sehr selten. Andererseits scheinen die Versuchsergebnisse dafür zu sprechen, daß fast jeder Stoß ein wirksamer Stoß ist.

Es sei T das durchschnittliche Zeitintervall zwischen zwei Zusammenstößen, die ein Quecksilberatom mit den Atomen des neutralen Gases erfährt. Der Moment des ersten Stoßes sei 0, der des zweiten T , in einem dazwischen liegenden Moment t werde das Atom zum Leuchten angeregt. Wir wollen eine Durchschnittsrechnung für eine sehr große Zahl N von Erregungen ausführen. Die Zahl der Fälle, wo das Atom gerade in dem Zeitelement zwischen t und $t + dt$ erregt wird, ist dann $N \cdot dt/T$. Die Energie des Atoms in den beiden Niveaus, zwischen denen die Ausstrahlung stattfindet, sei ϵ_n und ϵ_m , $\epsilon_m = \epsilon_n + h\nu$, wo ν die Schwingungszahl der emittierten Strahlung ist. In dem Moment, wo das zur Zeit t erregte Atom gestoßen wird, ist seine Energie ϵ nach dem von uns vorausgesetzten Abklingungsgesetz zu berechnen:

$$\epsilon = \epsilon_n + h \cdot \nu \cdot e^{-\frac{T-t}{\tau}}.$$

Es hat also bis zu dem Stoß weggestrahlt:

$$\epsilon_n - \epsilon = h \cdot \nu \cdot \left(1 - e^{-\frac{T-t}{\tau}}\right).$$

Von der ganzen in den N betrachteten Fällen verfügbaren Energie:

$$J_0 = N \cdot (\epsilon_m - \epsilon_n) = N \cdot h \cdot \nu$$

wird demnach der folgende Bruchteil ausgestrahlt:

$$J = \int_0^T \frac{N \cdot dt}{T} \cdot (\epsilon_m - \epsilon) = \int_0^T N \cdot h \cdot \nu \cdot \left(1 - e^{-\frac{T-t}{\tau}}\right) \cdot \frac{dt}{T}$$

$$J = J_0 \cdot \left(1 - \frac{\tau}{T} \cdot \left(1 - e^{-\frac{T}{\tau}}\right)\right).$$

Der Rest wird in Wärme umgesetzt.

Nicht nur die gewonnene Formel selbst, sondern sogar der ganze Gang der Rechnung stimmt, wenn man das Wort „Verweilzeit“ durch „Abklingungszeit“ ersetzt, vollkommen mit der Rechnung von Hrn. G. Cario überein, die auf den Voraussetzungen beruht: 1. Die Verweilzeit sei gleich τ , 2. Die Abklingungszeit sei 0. Die erwähnten Versuchsergebnisse lassen sich also ebenso gut mit einer endlichen Abklingungszeit, wie mit einer endlichen Verweilzeit erklären, die Abklingungszeit tritt einfach an die Stelle der Verweilzeit.

Will man genau rechnen, so hat man sowohl für die Abklingungszeit, wie für die Verweilzeit, endliche Werte anzunehmen. Außerdem muß man in Betracht ziehen, daß nach dem Beginn des Leuchtprozesses auch Stöße eintreten können, die die Atome in den oberen stationären Zustand zurückbringen. Allerdings ist das nur bei solchen Stößen möglich, die ein Atom ganz im Anfang des Leuchtprozesses treffen, wenn seine Energie noch nicht sehr weit unter die des oberen Niveaus gesunken ist. Denn späterhin, wenn das Atom mehr Energie weggestrahlt hat, wird die kinetische Energie der Wärmebewegung zu solchen Stößen erster Art im allgemeinen nicht mehr ausreichen.

4. Man wird noch eine zweite Möglichkeit sprunghafter Änderungen im Atom außer durch Stöße ins Auge fassen müssen, wenn man bedenkt, daß die Absorption der Strahlung von quantenhaften Änderungen begleitet ist. Die Gesetzmäßigkeiten der lichtelektrischen Emission von Elektronen bei Absorption von kurzwelligem Licht und von Röntgenstrahlung lassen sich mit einem kontinuierlichen Absorptionsprozeß, wie ihn beispielsweise M. Planck in der „zweiten Fassung der

Quantentheorie¹⁾ annimmt, nicht in Einklang bringen. Trotzdem braucht man nicht sogleich die strenge Gültigkeit des Energieprinzips anzuzweifeln, wenn man sich dazu entschließt, anzunehmen, daß in den Atomen oder vielleicht in den Elektronen selbst Energie in einer uns bisher noch unbekannten Form als eine Art latenter Energie aufgespeichert werden kann. Wir wollen uns denken, daß beim Zusammenstoß zweier Atome ein Austausch latenter Energie stattfinden kann, ohne daß ihr Betrag im ganzen dabei geändert wird. Sie muß dann im statistischen Gleichgewicht auf die Atome des Körpers nach einem bestimmten Gesetz verteilt sein, das uns hier nicht interessiert. Ihr gesamter Betrag wird eine für die betreffende Atomart charakteristische, von der Temperatur unabhängige Größe haben. Die für die Lichtausstrahlung verfügbare Energie, von der im Bohrschen Modell allein die Rede ist, werde ich die freie Energie der Atome nennen. Die Menge der freien Energie allein soll durch den Buchstaben ϵ bezeichnet werden. Wir wollen nun zuerst die Atome für sich betrachten, die sich im unteren stationären Zustand n befinden. Wir müssen uns vorstellen, daß eine Bestrahlung dieser Atome mit Licht von der Schwingungszahl ν , welche einer Eigenschwingung des Atoms, $h\nu = \epsilon_m - \epsilon_n$, entspricht, und auf welche das Atom, wie die Erscheinung der anormalen Dispersion beweist, resoniert, zwei verschiedene Wirkungen habe. Erstens soll es von den Atomen absorbiert werden, und zwar soll die absorbierte Energie in der Form der latenten Energie aufgespeichert werden. Zweitens soll es in den Atomen explosionsartige Vorgänge auslösen, bei denen sie sprunghaft vom unteren stationären Zustand n in den oberen m übergehen. Die hierzu nötige freie Energie wird dem Reservefond des Atoms an latenter Energie entnommen. Sowohl die Lichtabsorption als auch die auslösende Wirkung des Lichtes soll der Intensität der Strahlung proportional sein, und die Elementargesetze, welche die beiden Vorgänge beherrschen, sollen es mit sich bringen, daß die bei den Explosionen verbrauchte latente Energie immer gerade gleich der durch die Absorption in der Gesamtheit der Atome wieder hinzu-

1) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung. 4. Aufl. S. 188 ff. 1921.

kommenden Menge der latenten Energie ist. Die Menge der latenten Energie ändert sich also nicht, und infolge der Zusammenstöße der Atome stellt sich immer wieder ihre ursprüngliche Verteilung her. Infolgedessen äußert sich die Absorption der Strahlung nur in den sprunghaften Änderungen der Atome, gleich als ob sie selber sprunghaft geschähe.

Die hiermit geschilderte Auffassung von der Absorption des Lichtes kann natürlich nicht den Anspruch machen, als eine wohl begründete Theorie zu gelten. Es genügt aber für meine Zwecke, gezeigt zu haben, daß es jedenfalls eine Möglichkeit gibt, die sprunghaften Wirkungen der Lichtabsorption mit der Wellenlehre des Lichtes und mit dem Gesetz von der Erhaltung der Energie zu vereinigen.

Ebenso wie im unteren stationären Zustand n muß das Atom auch im oberen stationären Zustand m Lichtabsorption zeigen, aber hier ist der Absorptionskoeffizient negativ, d. h.: Latente Energie verwandelt sich in Strahlungsenergie. Gleichzeitig werden sprunghafte Änderungen der Atome ausgelöst, bei denen die freie Energie $\epsilon_m - \epsilon_n = h \cdot \nu$ in latente Energie umgewandelt wird. Die Vorgänge verlaufen so, daß die neu entstandene latente Energie gerade die in Licht umgewandelte Menge wieder ersetzt.

In der Einsteinschen Theorie der schwarzen Strahlung¹⁾ spielen diese Vorgänge der positiven und der negativen Absorption des Lichtes in den Atomen eine wichtige Rolle. Wird die Zahl der Atome in den Zuständen n und m mit N_n und N_m angegeben, ist ferner die Energiedichte der von ihnen absorbierten Strahlung ϱ , so bezeichnet Einstein die Zahl der im Zeitelement dt ausgelösten sprunghaften Änderungen in den Atomen durch:

$$N_m \cdot B_m^+ \cdot \varrho \cdot dt,$$

$$N_n \cdot B_n^- \cdot \varrho \cdot dt.$$

Für die beiden Größen B_m^+ und B_n^- gilt der folgende wichtige Satz: Es seien die statistischen Gewichte der beiden stationären Zustände p_m und p_n , dann ist:

$$p_m \cdot B_m^+ = p_n \cdot B_n^-.$$

1) A. Einstein, Verh. d. Dtsch. phys. Ges. 18. S. 818. 1916 und Phys. Ztschr. 18. S. 121. 1917.

Wenn die beiden Zustände an sich gleich wahrscheinlich sind, $p_m = p_n$, so ist auch die Wahrscheinlichkeit der sprunghaften Änderung der Atome aufwärts und abwärts gleich groß:

$$B_m^n = B_n^m.$$

Endlich wollen wir noch die nichtstationären Zwischenzustände ins Auge fassen, die das Atom durchläuft, wenn es unter freier Ausstrahlung eines Wellenzuges von der Periodenzahl ν allmählich vom Zustand m zu dem Zustand n übergeht. Wir werden annehmen müssen, daß die Atome auch in den Zwischenzuständen die Strahlung von der Periode ν , auf die sie resonieren, zum Teil negativ, zum Teil positiv absorbieren, und daß die Strahlung in ihnen sprunghafte Änderungen auslöst, und zwar sowohl nach oben wie nach unten. Es sei die Wahrscheinlichkeit dieser Sprünge von einem Zustand aus, in welchem die freie Energie des Atoms ϵ ist, durch die Größen B_ϵ^n und B_ϵ^m angegeben. Wir wollen als Verallgemeinerung des oben erwähnten Satzes annehmen: Wenn $p_m = p_n$, ist: $B_\epsilon^n = B_\epsilon^m$.¹⁾

5. Wir sind nun so weit gekommen, daß wir die Frage beantworten können, ob man, auch wenn die Ausstrahlung des Atoms in endlicher Zeit abklingt, für die Strahlung des schwarzen Körpers die Plancksche Formel bekommt. Nach der hier vertretenen Auffassung müssen die Atome über die Zwischenzustände zwischen zwei stationären Zuständen n und m kontinuierlich verteilt sein, dagegen sind in den stationären Zuständen selbst endliche Häufungsstellen der Atome. Wir wollen wie oben die freie Energie des Atoms allgemein mit ϵ bezeichnen, in den beiden stationären Zuständen mit ϵ_n und ϵ_m . In den beiden unendlich kleinen Gebieten ϵ_n bis $\epsilon_n + \delta$ und ϵ_m bis $\epsilon_m - \delta'$ haben wir endliche Atomzahlen N_m und N_n , die unabhängig von der Wahl der Intervallbreiten δ und δ' sind, falls nur δ und δ' genügend klein gewählt sind. In jedem anderen Intervall ϵ bis $\epsilon + d\epsilon$ dagegen ist die Zahl der Atome unendlich klein und proportional mit der Intervallbreite $d\epsilon$, ich setze sie gleich $z_\epsilon \cdot d\epsilon$.

Wir werden uns in unserer Untersuchung auf den Übergang in dem einen Gebiet (m, n) beschränken, das Resultat

1) Wahrscheinlich: $B_\epsilon^m = B_\epsilon^n = B_n^m = B_m^n$.

besitzt, wie Einstein¹⁾ bemerkt hat, doch allgemeine Gültigkeit. Außerdem werden wir nach dem Vorgange von M. Planck²⁾ annehmen, daß die beiden stationären Zustände an sich gleich wahrscheinlich sind: $p_m = p_n$. Diese Einschränkung ist nicht wesentlich.

Die Lichtemission der N_m angeregten Atome bringt es infolge der mit ihr verbundenen Energieabnahme mit sich, daß in jedem Zeitelement dt eine gewisse Zahl von Atomen, die natürlich mit der Gesamtzahl N_m proportional ist, die untere Grenze $\epsilon_m - \delta'$ überschreitet. Wir wollen diese Zahl mit:

$$N_m \cdot a' \cdot dt$$

bezeichnen. Die Konstante a' ist der reziproke Wert der Verweilzeit τ' :

$$\tau' = \frac{1}{a'}.$$

Nach dieser Definition hat der Begriff der Verweilzeit immer einen bestimmten Sinn, gleichgültig ob wir annehmen, daß die Lichtemission plötzlich mit großer Amplitude einsetzt, oder ob wir die Vorstellung eines allmählichen Anschwellens der Amplitude vorziehen (vgl. S. 197).

Wenn die Zustände der Atome im statistischen Gleichgewicht sind, und wenn außerdem alle Atome vom Zustand m an bis zum Zustand n herunter ungestört ausstrahlen, dann ist die Zahl der Atome, welche in einem Zeitintervall dt in einem Energiebereich $d\epsilon$ von oben eintreten, genau gleich der Zahl derer, welche den Energiebereich $d\epsilon$ in demselben Zeitintervall dt verlassen. Daraus folgt, daß sie auch gleich der Zahl $N_m \cdot a' \cdot dt$ der Atome ist, welche während des Zeitintervalls dt die Grenze $\epsilon_m - \delta'$ passieren, und ebenso gleich der Zahl der Atome, die während dt durch die Grenze $\epsilon_n + \delta$ in den unteren Bereich, wo der Zustand n herrscht, eintreten. Wenn also die Atome vollkommen ungestört fertig strahlen können, so ist die Zahl der aus der oberen Häufungsstelle herausfallenden Atome jederzeit gleich der in die untere Häufungsstelle hineinfallenden, gleichgültig ob der Ausstrah-

1) A. Einstein, Verh. d. Dtsch. phys. Ges. 18. S. 320. 1916.

2) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung. 4. Aufl. S. 172. 1921.

Abklingungsprozeß fast momentan vor sich geht oder ob er eine lange Abklingungszeit in Anspruch nimmt.

Anders ist es, wenn der Ausstrahlungsprozeß der Atome irgendwo zwischen den Zuständen m und n jääh abgebrochen werden kann. Nach den vorhergegangenen Erörterungen müssen wir annehmen, daß dies auf zweierlei Art geschehen kann: sowohl durch den wirksamen Stoß eines anderen Atoms, als auch durch die Auslösung einer sprunghaften Änderung durch die im Körper vorhandene Strahlung von der Periodenzahl ν .

Wir wollen uns auf die Betrachtung des extremen Falles beschränken, daß es keinem einzigen der angeregten Atome gelingt fertig auszustrahlen, daß vielmehr alle schon unterwegs, ehe sie die Grenze $\varepsilon_m + \delta$ erreichen, einen jähen Abschluß ihrer Strahlung erleiden. In einem nichtgasförmigen Körper und in den Gasen, deren Druck größer ist als etwa 1 cm Hg, sind die Zusammenstöße der Atome so häufig, daß nur der hier betrachtete Fall Interesse hat. Wir fassen die Gesamtheit der strahlenden Atome in dem Zwischengebiet zwischen $\varepsilon_m - \delta$ und $\varepsilon_m + \delta$ ins Auge. Die gesamte Zahl der Stöße, welche die Atome dieses Gebietes während der kleinen Zeit dt erfahren, sei mit $P \cdot dt$ bezeichnet, und die gesamte Zahl der Auslösungen von Sprüngen durch Strahlung mit $S \cdot dt$. Dann ist in dem von uns betrachteten Fall, da kein einziges Atom die Grenze $\varepsilon_m + \delta$ erreicht, notwendigerweise:

$$N_m \cdot a' \cdot dt = P \cdot dt + S \cdot dt.$$

Die Wirkung der Stöße kann von zweierlei Art sein: Entweder springt das gestoßene Atom plötzlich in den Zustand m zurück; indem die kinetische Energie der zusammenprallenden Korpuskeln um $\varepsilon_m - \varepsilon$ verringert wird, oder es springt in den Zustand n herunter, und die kinetische Energie gewinnt den Betrag $\varepsilon - \varepsilon_m$. Wir wollen die gesamte Zahl der Stöße von der ersten Art mit $P^m \cdot dt$, die von der zweiten mit $P^n \cdot dt$ bezeichnen. Es ist also:

$$P = P^m + P^n.$$

Wenn der Körper sich im statistischen Gleichgewicht befindet, so muß jedem Stoß zweiter Art während des Zeitintervalls dt , durch den der Wärmebewegung die Energie $u = \varepsilon_m - \varepsilon$ ent-

zogen wird, ein genau umgekehrt verlaufender Stoß entsprechen.¹⁾ Dieser umgekehrte Stoß ist ein Stoß erster Art, durch welchen die Wärmebewegung die Energie u wieder zurückbekommt. Das Atom, das ihn erfährt, muß seine Energie gerade bis zu einem Betrage ϵ' ausgestrahlt haben, der sich aus der Gleichung $u = \epsilon_m - \epsilon = \epsilon' - \epsilon_n$ ergibt. Ebenso entspricht jedem Stoß zweiter Art auch ein Stoß erster Art. Die gesamten Zahlen der Stöße erster und zweiter Art in dem ganzen Bereich von $\epsilon_m - \delta$ bis $\epsilon_n + \delta$ müssen also einander gleich sein:

$$P^m = P^n = \frac{1}{2} P.$$

Auch die sprunghafte Änderung, die durch die Strahlung ausgelöst wird, kann erster und zweiter Art sein:

$$S = S^m + S^n$$

und zwar ist:

$$S^m \cdot dt = \int_{\epsilon_n + \delta}^{\epsilon_m - \delta} z_\epsilon \cdot B_\epsilon^m \cdot d\epsilon \cdot \rho \cdot dt,$$

$$S^n \cdot dt = \int_{\epsilon_n + \delta}^{\epsilon_m - \delta} z_\epsilon \cdot B_\epsilon^n \cdot d\epsilon \cdot \rho \cdot dt.$$

Da wir voraussetzen, daß die Zustände m und n das gleiche statistische Gewicht haben, so ist nach S. 203: $B_\epsilon^m = B_\epsilon^n$, folglich:

$$S^m = S^n = \frac{1}{2} S.$$

Nun wird von sämtlichen Atomen, die während des Zeitintervalls dt aus dem Zwischengebiet $\epsilon_n + \delta$ bis $\epsilon_m - \delta$ plötzlich herausfallen, die Zahl $(P^m + S^m) \cdot dt$ in den oberen Bereich zurückgeworfen, und nur die Zahl $(P^n + S^n) \cdot dt$ gelangt in das untere Gebiet. Nach unsern eben angestellten Erwägungen ist diese Zahl:

$$(P^n + S^n) \cdot dt = \frac{1}{2} (P + S) \cdot dt = \frac{1}{2} N_m \cdot a' \cdot dt.$$

Wenn wir mit Einstein die Zahl der Atome, die infolge der eigenen Ausstrahlung vom Zustand m in den Zustand n herunterfallen, mit $N_m \cdot A_m^n \cdot dt$ bezeichnen, so ergibt sich also:

1) Vgl. O. Klein und S. Rosseland, Ztschr. f. Physik. 4. S. 49. 1921.

$$A_m^n = \frac{1}{2} \cdot a'$$

oder, wenn τ' die Verweilzeit ist:

$$A_m^n = \frac{1}{2 \cdot \tau'}$$

A_m^n ist das Reziproke der doppelten Verweilzeit.

Nach der extremen Quantentheorie Einsteins ist dagegen A_m^n gleich dem reziproken Wert der Verweilzeit selbst $A_m^n = 1/\tau'$.

Die Zahl der Atome im unteren Gebiet ε_n bis $\varepsilon_n + \delta$ erfährt weiter noch dadurch Änderungen, daß mit dem oberen Gebiet ε_m bis $\varepsilon_m - \delta$ direkt Atome ausgetauscht werden, und zwar erstens durch wirksame Stöße, zweitens durch die von der Strahlung hervorgebrachten Sprünge. Dabei kommen von dem oberen Gebiet nur die Sprünge zweiter Art, von dem unteren Gebiet nur die erster Art in Betracht. Denn wenn im oberen Gebiet Sprünge erster Art eintreten, so kommen die von ihnen betroffenen Atome dadurch nicht aus dem Gebiet heraus, dasselbe gilt für Sprünge zweiter Art im unteren Gebiet. Nach der von uns schon vorhin gebrauchten Schlußweise folgt, daß beim statistischen Gleichgewicht der Wärmebewegung die Stöße erster Art im unteren Gebiet denen der zweiten Art im oberen Gebiet gleich sind. Die wirksamen Stöße der beiden Gebiete heben sich also in der Weise auf, daß die Zahl der Atome im unteren Gebiet durch sie keine Änderung erfährt. Anders ist es mit den durch die Strahlung hervorgebrachten Sprüngen. Da nämlich $N_m \neq N_n$, $B_m^n = B_m^n$, so ist:

$$N_n \cdot B_n^m \cdot \varrho \cdot dt \neq N_m \cdot B_m^n \cdot \varrho \cdot dt,$$

und die Bedingung für das statistische Gleichgewicht liefert:

$$A_m^n \cdot N_m = B_n^m \cdot N_n \cdot \varrho - B_m^n \cdot N_m \cdot \varrho.$$

Diese Gleichung ergibt, wie Einstein gezeigt hat, die Plancksche Strahlungsformel.

Zusammenfassung.

I. Es wird eine Strahlungstheorie auf folgenden Annahmen begründet:

1. Die Atome zeigen bei der spontanen Ausstrahlung sowohl eine endliche Verweilzeit, als auch eine endliche Abklingungszeit.

2. Sprunghafte Änderungen können in einem Atome durch zwei Ursachen hervorgerufen werden: durch wirksame Stöße anderer Atome und durch Absorption einer Strahlung, auf die das Atom resoniert.

3. Die Sprünge erfolgen nicht nur wenn das Atom sich in einem stationären Zustand befindet, sondern ebenso gut auch in den nichtstationären Zuständen, die es während einer spontanen Ausstrahlung von Licht durchläuft.

4. Das Endresultat jeder sprunghaften Änderung ist ein stationärer Zustand des Atoms. Man unterscheidet demgemäß Sprünge erster und zweiter Art, je nachdem es in den oberen oder den unteren stationären Grenzzustand gelangt.

II. Für die Vernichtung des von einem angeregten Metaldampf ausgehenden Lichtes bei Zufügung eines neutralen Gases nach den Versuchen von R. W. Wood und von G. Cario ist in erster Linie die Abklingungszeit des leuchtenden Atoms maßgebend.

III. Aus den von mir gemachten Annahmen folgt nach dem Einsteinschen Beweisverfahren für die schwarze Strahlung die Plancksche Formel, und zwar ergibt sich die Einsteinsche Größe A_m^a allein aus der Verweilzeit des Atoms.

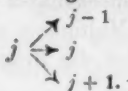
IV. Während nach der extremen Quantentheorie die Größe A_m^a gleich dem reziproken Wert der einfachen Verweilzeit ist, ergibt sie sich nach den von mir gemachten Annahmen in dem Fall, daß die beiden Grenzzustände gleiches statistisches Gewicht haben, als der reziproke Wert der doppelten Verweilzeit.

Halle a. S., Physikalisches Institut der Universität,
18. Oktober 1923.

5. Zur Theorie der Multipletts und ihrer Zeemaneffekte; von A. Sommerfeld.

Die gegenwärtige Arbeit bildet die Fortführung zweier älterer in diesen Annalen erschienener Abhandlungen.

In der ersten Abhandlung¹⁾ wurde das Schema der inneren Quantenzahlen eingeführt (ich benutze jetzt den von Bohr vorgeschlagenen Buchstaben j an Stelle des früheren n_j), um bei den Dublett- und Triplettsystemen die Struktur der in der I. N. S. (Kombination von p - und d -Term) auftretenden Liniengebilde zu erklären, nicht modellmäßig, sondern formal auf Grund der Festsetzung des folgenden Auswahlprinzipes:



In Worten: Die innere Quantenzahl darf nicht um mehr als eine Einheit springen.

Dieses Auswahlprinzip hat Hr. Landé²⁾ ergänzt durch die Vorschrift: $0 \rightarrow 0$ verboten. Landé bestimmte nämlich die inneren Quantenzahlen der Singuletterme der Erdalkalien im Anschluß an die von mir bestimmten inneren Quantenzahlen der Tripletterme und führte das Nichtauftreten der Kombination $S p_3$ auf das Verbot $0 \rightarrow 0$ zurück.

In einer zweiten Abhandlung³⁾, die ihre Entstehung meinem Zusammentreffen mit Hn. Catalan in Madrid verdankte, wurde die von Catalan⁴⁾ und Gieseler⁵⁾ im Spektrum von

1) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 63. S. 121. 1920. Im folgenden als „Erste Abhandlung“ zitiert.

2) A. Landé, Phys. Zeitschr. 22. S. 417. 1921.

3) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 70. S. 32. 1923. Im folgenden als „Zweite Abhandlung“ zitiert.

4) M. A. Catalan, Trans. Roy. Soc. 223. S. 127. 1922; Anal. Soc. Esp. Fis. y Chim. 21. S. 321. 1923.

5) H. Gieseler, Ann. d. Phys. 69. S. 147. 1922.

Cr und von Catalan im Spektrum von Mn entdeckten komplizierteren Multipletts nach denselben Auswahlregeln erklärt. Auch wurden Figuren mitgeteilt, der Hauptsache nach auf eine Idee von W. Heisenberg zurückgehend, welche den ersten Schritt in der Richtung einer Modellvorstellung der Multiplettstruktur tun.

Seitdem sind in schneller Folge weitere Multipletts beschrieben worden, nämlich von Catalan¹⁾ bei Cr, Mo, Sc, von Paschen²⁾ bei Cl^+ und O^+ , von C. C. und H. K. Kiess³⁾ bei Mo und Ti, von Walters⁴⁾ bei Fe, von Laporte⁵⁾ und Meggers⁶⁾ bei V.

Außer den Kombinationsgesetzen hat bei der Zusammenordnung solcher Multipletts insbesondere auch eine Intensitätsregel⁷⁾ mitgeholfen, die zunächst empirisch gewonnen und dann auch korrespondenzmäßig begründet wurde. Sie bewährt sich aufs Schönste bei den von Götze⁸⁾ analysierten Gruppen (pp') und (dd') von Ca und Sr. Wir dürfen erwarten, aus der Entwirrung der bisher unbekannten komplizierten Spektren und ihrer Anordnung in Multipletts außerordentlich wertvolle und reiche Aufschlüsse über die Fragen der Atomstruktur zu erhalten.

Schließlich hat Landé⁹⁾ in einer bedeutungsvollen Arbeit die anomalen Zeemaneffekte für alle solche Multipletts vorhergesagt, nachdem er bereits früher das Schema für die Dublett- und Tripletterme¹⁰⁾ erfolgreich entwickelt hatte. An der genauen Richtigkeit seiner Vorhersagen scheint kein Zweifel

1) M. A. Catalan, Anal. Soc. Esp. Fis. y Quim. 21. S. 84 und 218. 1923; 20. S. 606. 1922.

2) F. Paschen, Ann. d. Phys. 71. S. 537. 1923.

3) C. C. Kiess u. H. K. Kiess, Science 56. S. 666. 1922; Journ. Wash. Acad. of Science 13. S. 270. 1923.

4) F. M. Walters, ebenda 13. S. 243. 1923.

5) O. Laporte, Naturwiss. 11. S. 779. 1923; Phys. Zeitschr. 24. 1923.

6) W. F. Meggers, Journ. Wash. Acad. of Science 13. S. 317. 1923.

7) Zuerst mitgeteilt in „Atombau und Spektrallinien“ 3. Aufl., S. 443.

8) R. Götze, Ann. d. Phys. 66. S. 291. 1921.

9) A. Landé, Zeitschr. f. Phys. 15. S. 189. 1923. Im folgenden als „erste Mitteilung“ zitiert.

10) Zeitschr. f. Phys. 5. S. 231. 1921.

zu sein, da Hr. Back¹⁾ sie an verschiedenen Beispielen aus dem Mn-Spektrum mit äußerster Präzision bestätigt hat. Von den sonstigen Ergebnissen der Landéschen Arbeit sei insbesondere auf die allgemeine Intervallregel²⁾ hingewiesen, die ebenso wie die Intensitätsregel gute Dienste bei der Aufindung von Multipletts leistet.³⁾ Sie verallgemeinert in glücklicher Weise eine von Heisenberg⁴⁾ für Tripletterme aufgestellte Regel.

Zwischen der Landéschen und meiner Auffassung der Termstruktur besteht der folgende Gegensatz: Bei Landé sind die eigentlichen inneren Quantenzahlen (bei ihm J genannt) der *ungeradzahligen* Terme *halbzahlig*, der *geradzahligen* Terme *ganzzahlig*. Meine ursprünglichen Konstruktionen benutzen *ganzzahlige* j -Werte bei den *ungeradzahligen*, zum Teil *halbzahlige*⁵⁾ bei den *geradzahligen* Termen. Ich muß hieran durchaus festhalten; überhaupt habe ich an meiner Darstellung der ungeradzahligen Terme und ihrer Anwendung auf das Cr-Spektrum nichts abzuändern. Meine frühere Konstruktion für die geradzahligen Terme dagegen werde ich hier durch konsequentere Benutzung der halben Quanten verbessern. Was insbesondere das Mn-Spektrum betrifft, so haben dessen Terme nach Ausweis der Backschen Zeemanmessungen geradzahligen, nicht wie ich mit Hrn. Catalan annahm, ungeradzahligen Charakter.

Im gegenwärtigen Zustande der Theorie scheint es das Sicherste zu sein, die Frage nach der modellmäßigen Bedeutung in die zweite Linie zu stellen und zunächst die empirischen Beziehungen auf ihre einfachste arithmetische und geometrische Form zu bringen. Dieses Verfahren hat sich z. B. in der Theorie der Röntgenspektren bewährt. Während die speziellen

1) E. Back, Zeitschr. f. Phys. 15. S. 206. 1923.

2) Sie ist von Landé weiter vertieft in Zeitschr. f. Phys. 19. S. 112. 1923. Im folgenden als „zweite Mitteilung“ zitiert.

3) Z. B. bei Laporte, l. c.

4) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. 8. S. 273. 1922.

5) Dasselbe tut Bohr, Ann. d. Phys. 71. Kayserheft, vgl. insbesondere S. 277 u. ff. Bohrs j -Werte sind aber durchweg um 1 größer als meine, weil er dem Heliumatom (der K -Schale) den Impuls 1 zuschreibt. Ich kann mich weder dem Bohrschen Heliummodell noch seiner absoluten Zählung der j anschließen.

Modelle (Kreisringe, Ellipsenverein, Kuben) sich als unfruchtbar erwiesen, hat die auf Kombinationsprinzip und Auswahlregeln basierte, halb empirische Systematik der Röntgenspektren zu wertvollen und sicheren Resultaten geführt. Wir werden hier in der Frage der Termstruktur ähnlich verfahren.

§ 1. Ungeradzahlige Terme.

Der Vollständigkeit wegen muß ich die in der ersten Abhandlung mitgeteilte Konstruktion hier kurz wiederholen. Es sei

- j_s die innere Quantenzahl des unangeregten ¹⁾ Zustandes (s -Zustandes), früher j_0 genannt.
- $j_a = k - 1$ eine Zahl, welche die Anregung mißt, früher mit j_1 bezeichnet.
- j die innere Quantenzahl des jeweils betrachteten Termniveaus.

Bei ungeradzahligen Termen sind j_s , j_a und j ganze Zahlen. Wir sind geneigt, mit Landé j , also auch j_s (nach Multiplikation mit $h/2\pi$) als resultierendes Impulsmoment des Atoms anzusehen, ohne uns hierauf unbedingt festzulegen. Bei j_s ist die modellmäßige Bedeutung schon einigermaßen zweifelhaft. Wie dem auch sei, wir müssen alle drei Größen wie Vektoren behandeln, so daß j als Resultierende von j_s und j_a erscheint.

Die Art der Zusammensetzung von j_s und j_a zu j erläutern wir im Falle $j_s = 3$, $j_a = 2$, bzw. $j_a = 4$ durch die Figg. 1 u. 2. OS ist der Vektor j_s , SA der Vektor j_a . Mit j_a schlagen wir um S einen Kreis als geometrischen Ort für alle möglichen Lagen von j . Wegen der Ganzzahligkeit von j werden die wirklichen Lagen erhalten, indem wir um O Kreise mit allen in Fragen kommenden ganzzahligen Radien beschreiben. Ist $j_a \geq j_s$, so haben wir die *permanente* ²⁾ Niveauezahl erreicht. Diese ist

$$(1) \quad r = 2j_s + 1,$$

z. B. $r = 7$ für $j_s = 3$. Ist $j_a < j_s$, so befinden wir uns in der Reihe der ungeradzahlig aufsteigenden „unvollständigen“ Niveaue-

1) Diese Bezeichnung ist vom Standpunkte des Impulsmomentes aufzufassen. Vom energetischen Standpunkte braucht der s -Term bekanntlich nicht der unangeregte Grundzustand zu sein.

2) Name und Begriff stammt aus Erste Abhandlung § 1.



Fig. 1.

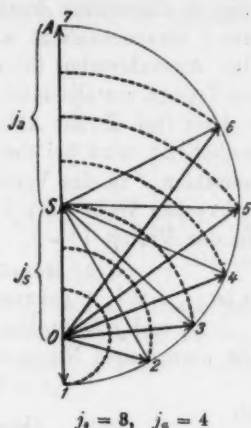


Fig. 2.

zahlen. Das Gesamtschema der j -Werte ist für $j_s = 3$ (Septettssystem):

Schema I.										
$j_a = 0$	s									
1	p									
2	d									
3	f									
4	g	7	6	5	4	3	2	1	0	

$r = 7$, permanente Niveauszahl

[Die Bezeichnung $g, h \dots$ für Überbergmannsterme ist einem Vorschlage von Hansen, Takamine und Werner nachgebildet.¹⁾]

In jeder Termreihe entsteht der höchste, bzw. niedrigste j -Wert durch *algebraische* Addition, bzw. Subtraktion der Vektoren j_s und j_a :

$$(2) \quad \begin{cases} j_{\max} = j_s + j_a \\ j_{\min} = |j_s - j_a| = \begin{cases} j_s - j_a & \text{unvollständige Terme,} \\ j_a - j_s & \text{permanente Terme,} \end{cases} \end{cases}$$

alle übrigen j -Werte entstehen durch geeignete *Vektoraddition*.

Unser Beispiel entspricht dem Septettssystem, z. B. Cr. Im Singulettssystem ist $j_s = 0$, also $r = 2j_s + 1 = 1$, im Triplett-system haben wir $j_s = 1$, $r = 3$. Die Einfachheit der s -Terme im Triplettssystem ist ein erstes Beispiel für das schrittweise Ansteigen der Multiplizität von 1 bis zur permanenten Niveau-

1) H. Hansen, T. Takamine u. Sw. Werner, Dänische Akademie, Math.-phys. Mitt. 5. Nr. 8.

zahl, wie es allgemeiner durch den dreieckigen Kopf des obigen Schemas I veranschaulicht wird.

Das Auswahlverbot $0 \rightarrow 0$, welches bei den ungeradzahligenden Termen zur absoluten Normierung der inneren Quantenzahlen dient (vgl. Zweite Abhandlung) und korrespondenzmäßig verständlich ist, wird bei der Landéschen Wahl der inneren Quantenzahlen J in das Verbot $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ umgewandelt. Bei der Bohrschen Wahl¹⁾ der j (vgl. Anm. 5 auf S. 211) geht es über in das Verbot $1 \rightarrow 1$.

§ 2. Geradzahlige Terme.

Hier ist $j_a = k - 1$ ganzzahlig, als Maß der Anregung, aber j_s und j halbzahlig.

Die permanente Niveaunzahl r ist wieder

$$(1a) \quad r = 2j_s + 1,$$

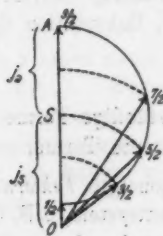
nämlich

	Dubl.	Quart.	Sext.	Okt.
$j_s = \frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$
$r = 2$	4	6	8	10

Indem wir das halbzahlige j_s mit dem ganzzahligen j_a zu dem halbzahligen j zusammensetzen, erhalten wir jetzt die folgenden Figg. 3 und 4, in denen wir z. B.

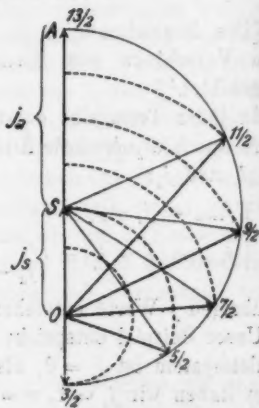
$$j_s = \frac{3}{2}, \quad j_a = 2, \quad \text{bzw. } 4$$

nehmen.



$$j_s = \frac{5}{2}, \quad j_a = 2$$

Fig. 3.



$$j_s = \frac{5}{2}, \quad j_a = 4$$

Fig. 4.

1) Vgl. N. Bohr, Ann. d. Phys. 71. S. 280 (Kayserheft). Die daselbst gegebene Erklärung dieses Verbotes ist von der absoluten Normierung der inneren Quantenzahlen unabhängig.

Das Gesamtschema der j -Werte wird in diesem Falle (Sextettsystem).

Schema II.

$j_s \rightarrow 0$	s								
1	p								
2	d								
3	f								
4	g								

In jeder Termreihe entsteht j_{\max} und j_{\min} durch parallele gleichsinnige oder entgegensinnige Aneinandersetzung der Vektoren j_s und j_a , alle übrigen j durch geeignete Aneinandersetzung. Es ist auch jetzt

$$(2a) \begin{cases} j_{\max} = j_s + j_a \\ j_{\min} = |j_s - j_a| = \begin{cases} j_s - j_a & \text{unvollständige Terme,} \\ j_a - j_s & \text{permanente Terme.} \end{cases} \end{cases}$$

Während vorher die permanente Termzahl erreicht war, wenn zum ersten Male 0 auftrat, ist sie jetzt erreicht, wenn zum zweiten Male $\frac{1}{2}$ auftritt. Es ist wohl zu bemerken, daß bei den geradzahligenden Termen nur die permanente Termzahl geradzahlig ist, daß dagegen die noch nicht permanenten Termzahlen wie vorher in der Reihe 1, 3, 5 ansteigen.

In meiner ursprünglichen Darstellung (zweite Abhandlung) hatte ich j_s und j_a halbzahlig, j aber ganzzahlig genommen. Dadurch erhielt ich eine gerade Termzahl nicht nur bei den permanenten, sondern auch bei den unvollständigen Termen, also bei letzteren nach Ausweis der Erfahrung je ein Niveau zu viel. Das Schema der j -Werte im Sextettsystem würde z. B. nach meiner früheren Konstruktion lauten:

Schema III.

S									
p									
d									
f									
g									

Die überzähligen, tatsächlich nicht auftretenden Niveaus sind eingeklammert; läßt man sie weg und verkleinert jeden j -Wert um $\frac{1}{2}$, so ergibt sich aus Schema III das vorige

Schema II. Daß bei der halbzahligen Wahl der j -Werte genau die richtige Niveauezahl zwangsläufig und naturgemäß herauskommt¹⁾, scheint mir unbedingt für diese Wahl zu sprechen.

Ebenso haben wir die in meiner ersten Abhandlung angegebenen j -Werte des Dublettsystems je um $\frac{1}{2}$ zu verkleinern, um sie mit unserer jetzigen Zählung in Einklang zu bringen:

Schema IV.

s	früher	1	jetzt	$\frac{1}{2}$
p		2	1	$\frac{3}{2}$
d	3	2		$\frac{5}{2}$
f	4	3		$\frac{7}{2}$

Auf die Kombinations- und Intensitätsfragen hat diese Abänderung natürlich keinen Einfluß.

Es sei betont, daß unsere Konstruktionen zunächst nur als eine geometrische Einkleidung des arithmetischen Vorkommens der j -Werte angesehen werden mögen.

Als einziges über die Dubletts hinausgehendes Beispiel für geradzahligen Termcharakter wies ich in meiner zweiten Abhandlung mit allem Vorbehalt auf das Neonspektrum hin, obwohl nach seiner Stellung im periodischen System Neon ungeradzahligen Charakter haben sollte. Dieser Hinweis war irrig; zweifellos hat Landé²⁾ recht, wenn er das Neonspektrum in seinen beiden der L_1 - und L_2 -Schale entsprechenden Termreihen aus Triplett- und Quintett, bzw. aus Singulett- und Tripletttermen aufbaut.

§ 3. Verteilung im periodischen System-Wechselsatz.

Bekanntlich vermutete Rydberg einen regelmäßigen Wechsel zwischen Dubletts und Triplets beim Fortschreiten im periodischen System von einer Kolonne zur nächsten; er ließ seine Vermutung aber fallen, als er die von Kayser und Runge beobachteten Triplets im Mn-Spektrum kennen lernte. Kossel und ich nahmen Rydbergs „Wechselsatz“ wieder auf,

1) Die Figuren Landés in seiner ersten Mitteilung bedeuten keine zwangsläufige Vorschrift zur Konstruktion der j - bzw. J -Werte.

2) A. Landé, Zeitschr. f. Phys. 17. S. 292. 1923.

indem wir den Dublettcharakter einer unpaaren, den Triplettcharakter einer paaren Zahl von Valenzelektronen zuordneten; die scheinbare Ausnahme im Mn-Spektrum ließ sich dann durch die Annahme von Elektronen in einer „Zwischenschale“ deuten. Nach der Zeemananalyse der Mn-Linien durch Back wissen wir aber, daß wir im Mn-Spektrum gar keine wahre Triplettstruktur, sondern viel kompliziertere und zwar geradzählige Strukturen (Sextetts und Oktetts) haben; die Triplets treten nur bei den noch nicht permanenten p -Termen auf. Überhaupt sehen wir jetzt, daß der Wechselsatz sich gar nicht auf die äußeren Valenzelektronen bezieht, sondern die folgende viel tiefer greifende Bedeutung hat: *Im periodischen System haben wir einen regelmäßigen Wechsel zwischen geradzähliger und ungeradzähliger Termstruktur*, in der I. Reihe Dubletts, in der II. Reihe Triplets und Singulets, in der III. Reihe außer den bekannten Dubletts wahrscheinlich Quartetts u. s. f. Die folgende Tabelle gibt die bisher bekannten und eingeklammert die von uns vermuteten Termstrukturen.¹⁾ Darunter sind einige der zurzeit verfügbaren Belege von neutralen und ionisierten Atomen angegeben.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Dubl.	Sing. Tripl.	Dubl. (Quart.)	(Sing.) Tripl. Quint.	(Dubl.) Quart. Sext.	(Singl.) (Tripl.) Quint. Sept.	Dubl.) Quart. Sext. Okt.	Singl. Tripl. Quint.
Alk. Al ⁺⁺ , Si ⁺⁺⁺	Erdalk. Al ⁺ , Si ⁺⁺	Erden Si ⁺	Ti	O ⁺ , V	O, Cr, Mo Mn ⁺ , Cl ⁺	Mn	Ne

Von den Elementen der Eisengruppe hat Fe selbst ungeradzähligen Charakter (Triplets und Quintetts), Ni wahrscheinlich geraden, Co ungeraden Charakter. An Co schließt sich der geradzählige Charakter des Cu-Spektrums an.

Man kann den Wechselsatz auch so formulieren: *Alle j - und j_s -Werte sind in der I, III, ... Reihe halbzahlig, in der II, IV, ... ganzzahlig; der maximale Wert von j_s , welcher die maximale permanente Niveaunzahl bestimmt, nimmt regelmäßig von einer Reihe zur nächsten um $\frac{1}{2}$ zu.*

1) Vgl. auch Laporte, l. c.

Schema II. Daß bei der halbzahligen Wahl der j -Werte genau die richtige Niveauzahl zwangsläufig und naturgemäß herauskommt¹⁾, scheint mir unbedingt für diese Wahl zu sprechen.

Ebenso haben wir die in meiner ersten Abhandlung angegebenen j -Werte des Dublettsystems je um $\frac{1}{2}$ zu verkleinern, um sie mit unserer jetzigen Zählung in Einklang zu bringen:

Schema IV.

s	früher	1	jetzt	$\frac{1}{2}$
p		2	1	$\frac{3}{2}$
d	3	2		$\frac{5}{2}$
f	4	3		$\frac{7}{2}$

Auf die Kombinations- und Intensitätsfragen hat diese Abänderung natürlich keinen Einfluß.

Es sei betont, daß unsere Konstruktionen zunächst nur als eine geometrische Einkleidung des arithmetischen Vorkommens der j -Werte angesehen werden mögen.

Als einziges über die Dubletts hinausgehendes Beispiel für geradzahligen Termcharakter wies ich in meiner zweiten Abhandlung mit allem Vorbehalt auf das Neonspektrum hin, obwohl nach seiner Stellung im periodischen System Neon ungeradzahligen Charakter haben sollte. Dieser Hinweis war irrig; zweifellos hat Landé²⁾ recht, wenn er das Neonspektrum in seinen beiden der L_1 - und L_2 -Schale entsprechenden Termreihen aus Triplett- und Quintett, bzw. aus Singulett- und Tripletttermen aufbaut.

§ 3. Verteilung im periodischen System-Wechselsatz.

Bekanntlich vermutete Rydberg einen regelmäßigen Wechsel zwischen Dubletts und Triplets beim Fortschreiten im periodischen System von einer Kolonne zur nächsten; er ließ seine Vermutung aber fallen, als er die von Kayser und Runge beobachteten Triplets im Mn-Spektrum kennen lernte. Kossel und ich nahmen Rydbergs „Wechselsatz“ wieder auf,

1) Die Figuren Landés in seiner ersten Mitteilung bedeuten keine zwangsläufige Vorschrift zur Konstruktion der j - bzw. J -Werte.

2) A. Landé, Zeitschr. f. Phys. 17. S. 292. 1923.

indem wir den Dublettcharakter einer unpaaren, den Triplettcharakter einer paaren Zahl von Valenzelektronen zuordnen; die scheinbare Ausnahme im Mn-Spektrum ließ sich dann durch die Annahme von Elektronen in einer „Zwischenschale“ deuten. Nach der Zeemananalyse der Mn-Linien durch Back wissen wir aber, daß wir im Mn-Spektrum gar keine wahre Triplettstruktur, sondern viel kompliziertere und zwar geradzahlige Strukturen (Sextetts und Oktetts) haben; die Triplets treten nur bei den noch nicht permanenten p -Termen auf. Überhaupt sehen wir jetzt, daß der Wechselsatz sich gar nicht auf die äußeren Valenzelektronen bezieht, sondern die folgende viel tiefer greifende Bedeutung hat: *Im periodischen System haben wir einen regelmäßigen Wechsel zwischen geradzahligem und ungeradzahligem Termstruktur*, in der I. Reihe Dubletts, in der II. Reihe Triplets und Singulets, in der III. Reihe außer den bekannten Dubletts wahrscheinlich Quartetts u. s. f. Die folgende Tabelle gibt die bisher bekannten und eingeklammert die von uns vermuteten Termstrukturen.¹⁾ Darunter sind einige der zurzeit verfügbaren Belege von neutralen und ionisierten Atomen angegeben.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Dubl.	Sing. Tripl.	Dubl. (Quart.)	(Sing.) Tripl. Quint.	(Dubl.) Quart. Sext.	(Singl.) (Tripl.) Quint. Sept.	Dubl.) Quart. Sext. Okt.	Singl. Tripl. Quint.
Alk. Al ⁺⁺ , Si ⁺⁺⁺	Erdalk. Al ⁺ , Si ⁺⁺	Erden Si ⁺	Ti	O ⁺ , V	O, Cr, Mo Mn ⁺ , Cl ⁺	Mn	Ne

Von den Elementen der Eisengruppe hat Fe selbst ungeradzahligem Charakter (Triplets und Quintetts), Ni wahrscheinlich geraden, Co ungeraden Charakter. An Co schließt sich der geradzahlige Charakter des Cu-Spektrums an.

Man kann den Wechselsatz auch so formulieren: *Alle j - und j_z -Werte sind in der I, III, ... Reihe halbzahlig, in der II, IV, ... ganzzahlig; der maximale Wert von j_z , welcher die maximale permanente Niveaunzahl bestimmt, nimmt regelmäßig von einer Reihe zur nächsten um $\frac{1}{2}$ zu.*

1) Vgl. auch Laporte, l. c.

§ 4. Anomale Zeemaneffekte und magnetisches Moment.

Es sei m die „magnetische Quantenzahl“; sie ist zugleich mit j ganz- oder halbzahlig und stets $\leq j$. Ferner sei g der Landésche Aufspaltungsfaktor und ΔT die von einem äußeren Magnetfeld hervorgerufene Termänderung, im Verhältnis zu der normalen Aufspaltung $\Delta \nu_{\text{norm}}$ genommen. Dann gilt bei schwachen Feldern¹⁾

$$(3) \quad \Delta T = m g \begin{cases} m = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots \pm j & \text{für gerade Terme,} \\ = 0, \pm 1, \dots \pm j & \text{für ungerade Terme.} \end{cases}$$

Landés allgemeine Formel für g aber schreibt²⁾ sich in unseren Zeichen

$$(4) \quad g = 1 + \frac{j(j+1) + j_s(j_s+1) - j_a(j_a+1)}{2j(j+1)}$$

oder auch

$$(4a) \quad g = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \frac{(j_s - j_a)(j_s + j_a + 1)}{j(j+1)}.$$

Der Zähler in der letzten Formel ist nach den Gl. (2) und (2a) auch gleich

$$(\pm j_{\min})(j_{\max} + 1),$$

wobei das Zeichen $-$ oder $+$ für die permanenten oder unvollständigen Terme gilt.

1) In starken Feldern (Paschen-Back-Effekt) findet bekanntlich eine „Normalisierung“ der magnetischen Niveaus statt. Das von Pauli für diesen Vorgang vorgeschlagene Schema (vgl. Landé, Zweite Mitteilung, Gl. (8)) schreibt sich in unseren Bezeichnungen:

$$\Delta T = \begin{cases} m + j - j_a & \text{für } m \geq j_s - j_a, \\ 2m + j - j_s & \text{„ } m \leq j_s - j_a. \end{cases}$$

2) Ich möchte darauf hinweisen, daß sich auch Landés Formel für die feldlosen Aufspaltungen γ (Zweite Mitteilung, Gl. (6)) in unseren Zeichen besonders symmetrisch und in Analogie zu (4) schreibt

$$(4') \quad \gamma = \frac{j(j+1) - j_s(j_s+1) - j_a(j_a+1)}{2(j_s + \frac{1}{2})(j_a + \frac{1}{2})}$$

wobei noch, wie mir scheint, die Addenden $\frac{1}{2}$ im Nenner auch wegfallen können, da sie empirisch nicht kontrollierbar sein dürften. Die Einfachheit der Formeln (4) und (4'), sowie namentlich der Figuren aus § 1 und 2 scheint mir dafür Zeugnis abzulegen, daß unsere j , j_s , j_a wirklich die einfachsten Elemente zur Wiedergabe des Tatsachenmaterials sind.

Die Formeln (3) und (4) decken, wie Landé gezeigt hat, das ganze, zurzeit gedeutete magneto-optische Material. Es gibt aber nach Landé und Back Zeemantypen, z. B. bei Ne und Pb, die nicht unter dieses Schema fallen.

Die für uns wichtigste Folgerung bezieht sich auf die Aufspaltung des „maximalen“ Termniveaus. Wir setzen also in (4a)

$$j = j_{\max} = j_s + j_a$$

und erhalten:

$$(5) \quad g = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \frac{j_s - j_a}{j_s + j_a} = \frac{2j_s + j_a}{j_s + j_a}.$$

Aus (3) folgt dann

$$(5a) \quad \Delta T = (2j_s + j_a) \frac{m}{j}.$$

Nun ist ΔT die (durch $h \Delta \nu_{\text{norm}}$ dividierte) magnetische Energie des Atoms im äußeren Felde H und diese ist gleich H mal der Komponente des magnetischen Momentes μ des Atoms in Richtung von H also (bis auf den Faktor $h \Delta \nu_{\text{norm}}$):

$$(5b) \quad \Delta T = \mu H \cos(\mu, H).$$

Wir setzen voraus: Das magnetische Moment μ hat dieselbe Richtung wie das „mechanische Moment“ j ; im Magnetfelde orientiert sich diese Richtung so, daß die Projektion des mechanischen Momentes j auf die Feldrichtung H gleich der magnetischen Quantenzahl m wird; die verschiedenen quantelten Orientierungen des mechanischen Momentes im Magnetfelde sind dann durch die Forderung bestimmt, daß die Projektion $m \leq j$ und zwar ganzzahlig oder halbzahlig wird, je nachdem j ganzzahlig oder halbzahlig ist; vgl. Fig. 5 und Fig. 6.

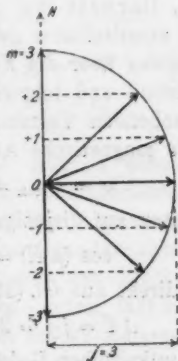


Fig. 5.

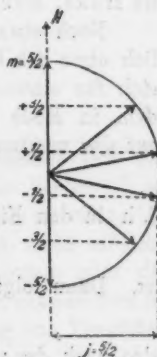


Fig. 6.

Also ist allgemein

$$\cos(\mu, H) = \cos(j, H) = \frac{m}{j}.$$

Dann aber liefert der Vergleich von (5a) und (5b)

$$(6) \quad \mu = 2j_s + j_a.$$

Den Faktor H in (5b) haben wir dabei gegen den in (5b) hinzuzudenkenden Nenner

$$h \Delta v_{\text{norm}} = \frac{e}{m} \frac{h}{4\pi} H$$

fortgehoben; der übrig bleibende Faktor $\frac{e}{m} \frac{h}{4\pi}$ bedeutet die Einheit des Bohrschen Magnetons, in der wir μ weiterhin messen werden.

Gl. (6) besagt nun: *Um das magnetische Moment des Atoms aus den j -Werten zu berechnen, hat man j_s doppelt, j_a einfach zu zählen.*

Dies gilt für jedes Atom und jedes maximale Termniveau, insbesondere für den s -Term $j_a = 0$. Im s -Zustande ist das magnetische Moment einfach gleich $2j_s$. Den Faktor 2 bei j_s bezeichnen wir als „magnetooptische Anomalie.“ Er erinnert unmittelbar an die *magnetomechanische Anomalie*¹⁾ von Einstein-De Haas, Beck, Barnett etc.

Noch etwas unmittelbarer gelangen wir zur Gl. (6), nämlich ohne den Umweg über die Fig. 5 und 6, die ich aber an sich für einleuchtend und lehrreich halte, wenn wir uns bei dem in Rede stehenden Termniveau $j = j_{\text{max}}$ beschränken auf das maximale magnetische Aufspaltungsniveau

$$m = m_{\text{max}} = \pm j,$$

d. h. in den Figuren auf diejenigen Lagen, wo

$$\cos(\mu H) = \pm 1$$

ist. Dann folgt direkt aus Gl. (3) und (5)

$$\Delta T = jg = 2j_s + j_a,$$

also nach der physikalischen Bedeutung der magnetischen Aufspaltung wieder $\mu = 2j_s + j_a$, Gl. (6).

1) Hierauf hat Landé wiederholt hingewiesen, vgl. Zeitschr. f. Phys. 5. S. 239; 7. S. 404. 1921; 11. S. 362. 1922. Der Faktor 2 ist von Smith und Bates (Proc. R. Soc. 104. S. 499. 1923) mit einer Genauigkeit von 1 Proz. bestimmt.

Es ist bezeichnend, daß das in unseren Konstruktionen einfachste Termniveau j_{\max} , bei welchem j_s und j_a gleichgerichtet sind, auch die einfachste magnetische Deutung $\mu = 2j_s + j_a$ zuläßt. In den Figuren, die Landé l. c. zur Konstruktion der Termniveaus und ihrer Einstellung im Magnetfelde gibt, entsteht j auch bei dem Niveau $j = j_{\max}$ durch schiefwinklige Aneinanderlagerung seines „Rumpfpulses“ und „Zusatzpulses“ und findet keine Parallelstellung zum äußeren Magnetfelde statt. Allerdings stellt sich Landé eine weitergehende Aufgabe als wir: Er will die vollständige modellmäßige Deutung der g -Formel erreichen, was zurzeit undurchführbar scheint. Wenden wir nämlich unser Verfahren auf ein allgemeines Termniveau an, in dem j_s und j_a verschieden gerichtet sind, so kommen wir zu magnetischen Aufspaltungen, die von der Landéschen Formel (4) verschieden sind. Das sinngemäß verallgemeinerte Verfahren wäre hier: Richtungsquantelung des Vektors j im Magnetfelde, doppelte Zählung von j_s , wobei sowohl von j_s wie von j_a nur die Komponente in Richtung von j zu nehmen ist, während diejenige senkrecht dazu durch eine Präzession des ganzen Atomgerüsts um die j -Achse im Zeitmittel aufgehoben gedacht wird. Dies führt ähnlich wie bei Landé¹⁾ zu den Formeln

$$\mu = j + j_s \cos(j, j_s) = j + \frac{j^2 + j_s^2 - j_a^2}{2j}$$

$$g = \frac{\mu}{j} = 1 + \frac{j^2 + j_s^2 - j_a^2}{2j^2}.$$

Trotz ihrer Ähnlichkeit im Aufbau unterscheidet sich die letztere Formel von (4) in so charakteristischer Weise (j^2 an Stelle von $j(j+1)$ usw.), daß ihre Anpassung an (4) ohne tiefgreifende Änderungen in den Grundannahmen nicht möglich scheint. Ob diese Änderungen den Mechanismus oder die Quantenbedingungen betreffen werden, läßt sich schwer voraussagen. Ich glaube, man soll in der Zulassung von Verstößen gegen die Mechanik vorsichtig sein.

Wenn unsere ursprünglichen Annahmen ausreichend wären, müßte sich wenigstens der Sonderfall $j = j_{\min}$, der neben dem vorangestellten $j = j_{\max}$ der nächsteinfache ist, befriedigend er-

1) A. Landé, Erste Mitteilung S. 200. Gl. (21), (21').

ledigen lassen. Bei $j = j_{\min}$ liegen die beiden Bestandteile j und j_a in der gleichen Geraden, wie bei $j = j_{\max}$, sind aber entgegengesetzt gerichtet. Er gliedert sich in zwei Unterfälle

a) $j = j_{\min} = j_s - j_a$, unvollständiger Term,

b) $j = j_{\min} = j_a - j_s$, permanenter Term.

(Der Übergangsfall $j_s = j_a$, $j_{\min} = 0$, ist bezeichnender Weise nach Landé's Formel magnetisch unbestimmt: hier gibt es keine Möglichkeit der Orientierung wegen Verschwinden des j -Vektors)

Aus (4a) berechnet man, $j_s \neq j_a$ vorausgesetzt

$$(7) \quad g = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \frac{j_s + j_a + 1}{j + 1} = \begin{cases} \frac{2j_s - j_a + 2}{j_s - j_a + 1} \dots \text{Unterfall a)} \\ \frac{j_a - 2j_s + 1}{j_a - j_s + 1} \dots \text{Unterfall b).} \end{cases}$$

Aus Gl. (3) folgt daraufhin für die magnetischen Term-aufspaltungen

$$(7a) \quad \Delta T = \{2(j_s + 1) - j_a\} \frac{m}{j^*}, \quad j^* = j + 1 = (j_s + 1) - j_a,$$

$$(7b) \quad \Delta T = \{(j_a + 1) - 2j_s\} \frac{m}{j^*}, \quad j^* = j + 1 = (j_a + 1) - j_s.$$

Diese Formeln sind nicht hypothetisch. Wohl aber ist es die folgende geometrische Deutung: Räumlich gequantelt wird jetzt nicht das Moment j , sondern $j + 1$. Und zwar denken wir uns die Erhöhung von j auf $j + 1$ so vorgenommen, daß die Einheit an den größeren der beiden Bestandteile j , oder j_a von j angetragen wird, also an j_s im Unterfalle a), $j_s > j_a$, an j_a im Unterfalle b), $j_a > j_s$. Schreiben wir also etwa

$$a) \quad j_s^* = j_s + 1, \quad j_a^* = j_a, \quad j^* = j + 1 = j_s^* - j_a^*,$$

$$b) \quad j_s^* = j_s, \quad j_a^* = j_a + 1, \quad j^* = j + 1 = j_a^* - j_s^*,$$

so können wir (7a, b) zusammenfassen in

$$(8) \quad \pm \Delta T = (2j_s^* - j_a^*) \frac{m}{j^*}$$

und können wiederum den ersten Faktor als magnetisches Moment μ , den zweiten als Richtungsfaktor $\cos(\mu, H)$ deuten; dann haben wir formal dieselbe Regel wie vorher: Im magnetischen Moment zählt j_s^* doppelt, j_a^* einfach.

Abgesehen aber von der künstlichen Einführung des j^* usw. entsteht die Schwierigkeit, daß, wenn wirklich j^* die Richtungsquantelung bestimmt, jetzt $m \leq j^*$ sein sollte. In Wirklichkeit aber gilt allgemein $m \leq j$.

§ 5. Spektroskopische Magnetonzahlen, magnetische Fassung des Wechsellatzes.

Zum Schluß meiner zweiten Abhandlung habe ich die magnetischen Momente von Cr und Mn in Einheiten des Bohrschen Magnetons $\left(\frac{e}{m} \frac{h}{4\pi}\right)$ aus deren Spektren abzuleiten gesucht, und zwar habe ich sie dort mit j identifiziert, wie man es nach der klassischen Elektrodynamik erwarten sollte. Wir lernten aber als Hauptresultat des vorigen § die „magneto-optische Anomalie“ kennen, der zufolge das magnetische Moment des s -Termes doppelt so groß ist als sein j -Wert.

Bei Cr wurde l. c. nur das Quintettsystem ($j_s = 2$) analysiert. Aus der inzwischen bekannt gewordenen Seriendarstellung des Septettsystems geht hervor, daß der Grundzustand des neutralen Cr nicht dem Quintett-, sondern dem Septettsystem angehört. Wir haben also hier

$$j_s = 3; \mu = 6.$$

Die Magnetonzahl 6 für das neutrale Chromatom bestätigt¹⁾ in schlagender Weise die von Epstein²⁾ und Gerlach³⁾ berechneten Magnetonzahlen 3 und 4 von Cr^{++} und Cr^+ .

Bei Mn gehört der Grundzustand zum Sextettsystem,

$$j_s = \frac{5}{2}, \mu = 5,$$

außerdem gibt es das Oktettsystem:

$$j_s = \frac{7}{2}, \mu = 7.$$

Die von Epstein und Gerlach berechneten Magnetonzahlen $\mu = 4$ für Mn^{+++} (unsicher), $\mu = 5$ für Mn^{++} lassen

1) Vgl. hierzu die beiden Noten des Verf., Physik. Zeitschr. 24. 8. 360. 1923 u. Zeitschr. f. Phys. 19. 8. 221. 1923. In letzterer wird gezeigt, daß die Rechnungen von Gerlach und Epstein auf Grund der Theorie des anomalen Zeemaneffektes zu modifizieren sind.

2) P. Epstein, Science 57. Mai 1923.

3) W. Gerlach, Physik. Zeitschr. 24. S. 275. 1923.

die Möglichkeit des Überganges sowohl in $\mu = 5$ wie in $\mu = 1$ für Mn neutral erkennen.

Dem Rydbergschen Wechselsatz können wir hiernach neben seiner spektropischen Fassung in § 3 auch die folgende magnetische Fassung geben: *Im periodischen System findet ein regelmäßiger Wechsel zwischen geraden und ungeraden Magnetonzahlen statt. Den geradzahligem Termsystemen entspricht wegen $\mu = 2j$, eine ungerade Magnetonzahl, den ungeradzahligem Termsystemen eine gerade Magnetonzahl.* Dabei ist stillschweigend vorausgesetzt, daß der Grundzustand des Atoms, um dessen Magnetonzahl es sich handelt, ein s -Zustand sei. Ist dies nicht der Fall, so kann bei einem geradzahligem¹⁾ (ungeradzahligem) Termsystem gegebenenfalls eine *gerade* (ungerade) oder auch eine *gebrochene* Magnetonzahl auftreten. Insbesondere sei erwähnt, daß die Magnetonzahl, die dem s -Zustande der maximalen Termmultiplizität entspricht, *gleich der maximalen Valenz des Atoms ist.*

In den Gebieten des periodischen Systems, wo die Atome nicht durch paramagnetische Eigenschaften ausgezeichnet sind, wo es also keine im Aufbau begriffene „Zwischenschalen“ gibt, stellt sich die Elektronenkonfiguration im allgemeinen auf das jeweils mögliche *Minimum der Magnetonzahl* ein, d. i. auf 0 bei ungeradzahligem Termcharakter (S -Term der Singulets), auf 1 bei den geradzahligem Termen (s -Term der Dubletts). Auch wenn im unangeregten S -Zustande die Magnetonzahl 0, das Atom also *diamagnetisch* ist, würden die angeregten Zustände (höhere s - oder p -, d -... Terme) dennoch *paramagnetischen Charakter* zeigen.

Zum Schluß einige Bemerkungen methodischer Art: In unserer Darstellung haben wir diese magnetischen Gesetzmäßigkeiten mit unserer Verfügung über die j -Werte (ganzzahlig oder halbzahlig bei ungeradem oder geradem Termcharakter) in Verbindung gebracht, auf welche Weise sie sich in der Tat am bequemsten ausdrücken lassen. Wir wollen aber hervorheben, daß diese Verbindung nicht notwendig ist.

1) Vielleicht kann man die (Zeitschr. f. Phys. 19. S. 228. 1923) betonte Anomalie bei Co^{++} ($\mu = 4$ trotz geraden Termcharakters) dahin deuten, daß hier nicht der s -Term den Grundzustand des Co^{++} -Ions darstellt.

Die magnetischen Momente folgen direkt aus den empirischen Zeemaneffekten (genauer gesagt aus ihrer Zerlegung in Terme), sind also weniger hypothetisch als die Absolutwerte der j , über welche, vgl. die Einleitung, verschiedene Meinungen bestehen.

Ähnliches gilt von dem zu erwartenden Ergebnis der Stern-Gerlach'schen Versuche bei paramagnetischen Atomen wie Cr oder Mn. Was Landé hierüber in seiner zweiten Mitteilung¹⁾ über „Termstruktur und Zeemaneffekt“ andeutet, stimmt überein mit dem, was ich in der Physik. Zeitschr.²⁾ geschrieben habe. Trotz abweichender Ansichten über die Normierung der inneren Quantenzahlen und ihre geometrische Deutung beurteilen wir also die zu erwartenden Versuchsergebnisse in gleicher Weise, weil diese unmittelbar die Zeemanterme widerspiegeln. Sie geben ebenso wie die letzteren, vgl. § 4, Gl. (5b) direkt die Komponente des magnetischen Momentes in der Feldrichtung an, also das Produkt $\mu \cos(\mu, H)$ bzw. $\mu \cos(j, H)$, wenn wir μ und j als gleichgerichtet ansehen dürfen. Das Produkt von μ in den Neigungscosinus ist also ohne Willkür bestimmt; willkürlich wird erst die Trennung in die beiden Faktoren den „Größenfaktor“ μ und den „Neigungsfaktor“ $\cos(\mu, H)$. Nach meiner Auffassung wäre beim Ag-Atom

$$\cos(\mu, H) = \cos(j, H) = \pm 1, \mu = 1, j = \frac{1}{2},$$

nach Landé's Auffassung dagegen

$$\cos(\mu, H) = \cos(J, H) = \pm \frac{1}{2}, \mu = 2, J = 1,$$

also schon in diesem einfachsten Falle keine parallele oder antiparallele Orientierung³⁾, sondern Schiefstellung gegen das Feld! Nach meiner Auffassung dagegen wird die Neigung von μ gegen H allemal durch die Figuren 5 und 6 bestimmt.

1) a. a. O., vgl. insbesondere Anm. 3 am Anfang.

2) l. c. 1923, § 3. Für Cr wird dort ein System von 7 Ablenkungsstreifen vorhergesagt, bei Mn ein System von 6, in den Abständen 0, ± 2 , ± 4 , ± 6 bzw. ± 1 , ± 3 , ± 5 von der Mitte, die Ablenkung beim Ag-Atom als 1 gerechnet.

3) Auch N. Bohr schließt Parallelstellung im Felde aus (l. c. Kayser-Heft), z. B. im Grundzustande der Edelgase, um damit ihr diamagnetisches Verhalten zu erklären, trotz seiner Annahme $j = 1$; vgl. hierzu unsere Anm. 3 auf S. 211.

Es scheint mir zweifellos, daß die Einfachheit und Natürlichkeit unserer geometrischen Konstruktionen, sowohl bei der Termstruktur wie bei den Zeemaneffekten, dem wirklichen Sachverhalt näher kommen, als die Landéschen. Aber es sollte hier ausdrücklich festgestellt werden, daß eine bindende Entscheidung zwischen beiden Standpunkten nicht möglich ist, weder beim Stern-Gerlach-Versuch, noch bei den Magnetonenzahlen, weil bei der Deutung des empirischen Tatbestandes die Spaltung in Neigungsfaktor und Größenfaktor notwendigerweise eine gewisse Willkür mit sich bringt.

Zusammenfassung.

Ohne im allgemeinen die Modellfrage lösen zu wollen, sollten die empirischen Tatsachen der Termstruktur und der Zeemaneffekte in ein möglichst einfaches arithmetisches und geometrisches Schema gebracht werden. Dazu diene vor allem die Festsetzung: Die innere Quantenzahl j ist bei den geradzahligigen Termen (Dubletts, Quartetts . . .) halbzahlig, bei den ungeradzahligigen Termen (Singulets, Triplets . . .) ganzzahlig. Dasselbe gilt insbesondere von der inneren Quantenzahl j des s -Termes. Dagegen ist die „Quantenzahl“ j_a der Anregung stets ganzzahlig und gleich $k - 1$.

Die Ann. 70 gegebene Konstruktion der geradzahligigen Terme ist daraufhin abzuändern und liefert alsdann diese Terme ebenso vollständig und naturgemäß wie die frühere Konstruktion der ungeradzahligigen Terme.

Landés Formel der anomalen Zeemaneffekte, die sich in den Zeichen j , j_a , j_s besonders symmetrisch schreibt, enthält als einfachste Folgerung die „magnetooptische Anomalie“. Bei der Bestimmung des magnetischen Momentes der Atome in den Zuständen von maximalem j zählt j doppelt, j_a einfach. Die „magnetomechanische Anomalie“ (Einstein-de Haas, Barnett usw.) erscheint als Spezialfall hiervon.

Der „Wechselsatz“ besagt spektroskopisch: Im periodischen System alternieren geradzahlige und ungeradzahlige Terme, die maximale Termmultiplizität ist gleich der Maximalvalenz $+1$; er besagt magnetisch unter der Voraussetzung, daß der Grundzustand des Atoms ein s -Zustand ist: Die Magnetonenzahl, in quantentheoretischen, Bohrschen Einheiten gemessen, ist im

periodischen System abwechselnd ungerade und gerade. Die maximale Magnetonenzahl (im allgemeinen bei angeregten Term-systemen verwirklicht) ist direkt gleich der Maximalvalenz. Außerhalb der paramagnetischen Gruppen mit unvollständigen Schalen stellt sich im allgemeinen die Magnetonenzahl auf den Minimalbetrag 0 oder 1 ein.

Eine zwingende Entscheidung zwischen dieser und der Landéschen Auffassung läßt sich aus den empirischen Tatsachen (einschließlich des Stern-Gerlachschen Versuches) nicht fällen. Die Erfahrungen über Richtungsquantelung liefern immer nur das Produkt Größenfaktor des magnetischen Momentes mal Neigungsfaktor.

**6. Über den Zusammenhang zwischen
Kernneutralisierung und Sekundärstrahlung
bei den α -Strahlen und Kanalstrahlen;
von E. Rüchardt.**

§ 1. In den Annalen habe ich vor kurzem eine Arbeit¹⁾ veröffentlicht, in der die Umladungen von homogenen Wasserstoffatomkanalstrahlen ausführlich untersucht wurden. Für den Neutralisierungsvorgang der Wasserstoffatomkerne bei ihrer Wechselwirkung mit H_2 -, N_2 - und O_2 -Molekülen ergaben sich dabei besonders einfache Resultate. Es zeigte sich, daß die mittlere freie Umladungsweglänge L_1 des H-Kernes in diesen Gasen nahezu gleich groß ist und stark mit zunehmender Geschwindigkeit zunimmt. Ich habe dann weiter in der Zeitschrift für Physik²⁾ diesen Vorgang theoretisch zu deuten versucht, und Hr. Wentzel³⁾ hat die gleiche Frage allgemeiner behandelt und ist zu ähnlichen Resultaten gelangt.

Es zeigte sich, daß folgender Ausdruck für die Weglänge L_1 eines Kernes von der Kernladungszahl E sich aufstellen ließ:

$$(1) \quad L_1 = \frac{m^2 v^4}{4 N \pi e^3 E^2},$$

m ist hierbei die Masse und e die Ladung des Elektrons, v die Geschwindigkeit des Kernes und N die Zahl der Elektronen, die der Kern aus dem Gasmolekül pro gaskinetischen Zusammenstoß im Ionisierungsprozeß im Mittel frei macht und die als anlagerungsfähige Elektronen zur Verfügung stehen, multipliziert mit der Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter. N ist also die Zahl der anlagerungsfähigen Elektronen pro Kubikzentimeter und kann, wenn beim Drucke p beobachtet wird, geschrieben werden:

1) E. Rüchardt, Ann. d. Phys. 71. S. 877. 1923.

2) E. Rüchardt, Zeitschr. f. Phys. 15. S. 164. 1923.

3) G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. 15. S. 172. 1923.

$$N = \frac{N_0 p}{760} n, \quad (2)$$

wobei N_0 die Loschmidtsche Zahl pro Kubikzentimeter bei 760 mm Hg und 300° abs. ($2,45 \cdot 10^{19}$)¹⁾ und n die Zahl der pro gaskinetischen Zusammenstoß des Kerns mit einem Gasmolekül im Mittel freigemachte Zahl von Elektronen ist. Es ist dabei immer angenommen, daß die Anlagerung eines Elektrons an den Kern im unmittelbaren Anschluß an den Ionierungsprozeß des Moleküls erfolgt. Mit Anlagerung verbundene Zusammenstöße mit freien Sekundärelektronen sind zu vernachlässigen. Es zeigte sich nun, daß der Ausdruck 1 die Beobachtungen richtig wiedergibt, wenn n zwischen 1 und 2 liegt. Es mußte also angenommen werden, daß pro gaskinetischen Zusammenstoß mit einem H_2 -, O_2 - oder N_2 -Molekül durch einen Wasserstoffkern im Kanalstrahl im Mittel ein bis zwei Elektronen von dem Molekül abgetrennt werden. Es würde eine gute Kontrolle für die Theorie sein, wenn die Messung von n direkt möglich wäre.

Von den bei dem Zusammenstoß H-Kern-Gasmolekül befreiten Elektronen wird eines sich anlagern können, während die übrigen als Sekundärelektronen völlig frei werden. Die Zahl n ist also die Summe der sekundären und angelagerten Elektronen pro gaskinetischen Zusammenstoß. Die Zahl der Sekundärelektronen, die pro gaskinetischen Zusammenstoß frei werden, wird gewöhnlich nach dem Vorgange von Lenard und Kossel als „sekundärstrahlender Querschnitt“ gemessen in Einheiten des gaskinetischen Querschnitts bezeichnet. Ist also der „sekundärstrahlende Querschnitt“ in diesem Sinne gleich n , so heißt dies, daß der sekundärstrahlende Querschnitt n -mal größer ist als der gaskinetische, und das kann zunächst entweder so aufgefaßt werden, daß nur bei jedem gaskinetischen Zusammenstoß Elektronen frei werden und im Mittel jedesmal n oder aber so, daß bei jedem mit Sekundärstrahlung verbundenen Zusammenstoß nur ein Elektron frei wird, dafür aber die Zahl der Zusammenstöße mit dieser Wirkung n -mal größer ist als die Zahl der gaskinetischen Zusammenstöße. n braucht deshalb natürlich keine ganze Zahl zu sein und kann auch kleiner

1) In meiner Veröffentlichung in der Zeitschr. f. Phys. steht ver-
wehentlich $4,25 \cdot 10^{19}$.

als 1 sein. Für Wasserstoff kann die Zahl der Elektronen, die bei der Ionisierung eines Moleküls frei wird, natürlich nicht größer als 2 sein, ein α -Teilchen macht aber im Wasserstoff in der Nähe der Optimalgeschwindigkeit für die Ionisierung pro gaskinetischen Zusammenstoß etwa zehn Elektronen frei. Dies zeigt, daß der sekundärstrahlende Querschnitt bei diesem Vorgang wesentlich größer ist als der gaskinetische. Bei Kathodenstrahlen ist dagegen n selbst in der Nähe der Optimalgeschwindigkeit klein (in Luft nach Kossel etwa 0,4)¹⁾, so daß hier der sekundärstrahlende Querschnitt kleiner ist als der gaskinetische. Nun liegen aber auch bei Wasserstoffkanalstrahlen Messungen der Sekundärstrahlung seit einiger Zeit vor. Nach diesen Messungen von H. Baerwald²⁾ ist die „differentiale Sekundärstrahlung“ s von Wasserstoffkanalstrahlen in Wasserstoff als Funktion der Strahlgeschwindigkeit bekannt. Unter der „differentialen Sekundärstrahlung“ wird dabei nach der Nomenklatur von Lenard diejenige Zahl von Sekundärelektronen s verstanden, die von einem Strahlteilchen auf 1 cm Weg bei einem Gasdruck von 760 mm Hg erzeugt wird. Bei Baerwalds Meßverfahren wird die *gesamte Ladung* der durch die Ionisierung entstandenen positiven *Restionen* des Gases gemessen und durch die im gleichen Maße gemessene Teilchenzahl im Strahl und den Weg im Meßraum dividiert. Ein Unterschied in der Wirkung der H-Kerne und der neutralen H-Atome besteht dabei nicht.³⁾ Man bekommt auf diese Weise alle bei den Ionisierungsvorgängen auf dem Wege 1 cm durch einen H-Kern freigemachten Elektronen, also alle in unserem Sinne *anlagerungsfähigen* Elektronen. Zum Teil werden sie tatsächlich sofort angelagert, zum Teil sind sie als freie Sekundärelektronen im Raume beobachtbar. Nach Baerwald ergeben sich nun folgende Zahlen:

Tabelle I.

v	s	s/Q
$1 \cdot 10^8$	$0,76 \cdot 10^4$	0,65
$1,9 \cdot 10^8$	$1,52 \cdot 10^4$	1,30
$2,3 \cdot 10^8$	$2,28 \cdot 10^4$	1,96
$2,5 \cdot 10^8$	$2,6 \cdot 10^4$	2,24

1) H. Kossel, Ann. d. Phys. 37. S. 393. 1912.

2) H. Baerwald, Ann. d. Phys. 65. S. 167. 1921.

3) H. Baerwald, Verh. d. D. Phys. Ges. 14. S. 867. 1912.

In der dritten Kolonne habe ich den Quotienten aus s und der gaskinetischen Querschnittssumme für Wasserstoff 11700¹⁾ gebildet. Q ist, da der Kern punktförmig ist, gleich der Zahl der gaskinetischen Zusammenstöße des Kernes pro Zentimeter und s/Q unsere gesuchte Größe n . Man sieht, daß die von den meinigen ganz unabhängigen Versuche von Baerwald in der Tat ergeben, daß n im Bereiche der untersuchten Geschwindigkeiten 1 bis 2 ist. Wir haben also für N nunmehr zu setzen:

$$(3) \quad N = \frac{N_0 p}{760} \frac{s}{Q}$$

und es wird

$$(4) \quad L_1 = \frac{m^2 v^4 760 Q}{4 N_0 p \pi e^2 E^2 s},$$

s ist dabei eine nach Baerwald experimentell bekannte Funktion von v . Dieser Ausdruck muß L_1 als Funktion von v übereinstimmend mit dem Experiment darstellen.

Fig. 1 stellt s/Q als Funktion von v nach Tab. I dar.

Fig. 2 zeigt in Kurve I den Verlauf der Formel

$$(5) \quad \frac{1}{L_1} = \frac{4 N \pi e^2 E^2}{m^2 v^4}$$

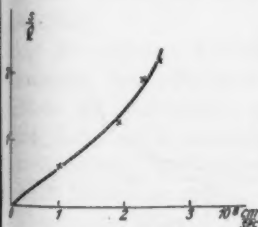


Fig. 1.

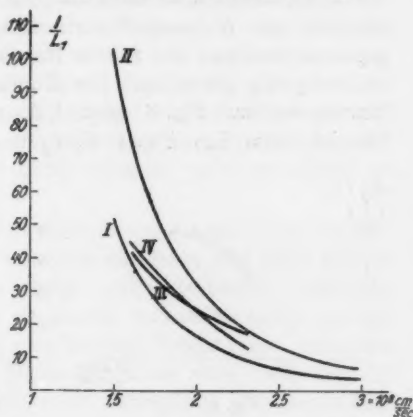


Fig. 2.

für $p = 1$ mm Hg und $n = \frac{s}{Q} = 1$. Kurve II entspricht $n = \frac{s}{Q} = 2$ und Kurve III $n = \frac{s}{Q}$, wo s/Q als Funktion von v aus Fig. 1 entnommen ist. Kurve IV endlich gibt den

1) Nach Landolt-Börnstein, 5. Aufl.

experimentellen Verlauf von $1/L_1$ als Funktion von v in Wasserstoff. Kurve III und IV sollten identisch sein. Die Übereinstimmung erscheint völlig genügend, wenn man beachtet, daß Baerwalds Strahlen nicht homogen in bezug auf v und m waren und die Geschwindigkeit nur aus der Parallelfunkstrecke ermittelt ist. Da die Werte von L_1 innerhalb der Meßgenauigkeit die gleichen sind, wenn statt Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff das umladende Gas ist, können wir vermuten, daß s/Q für H-Kanalstrahlen in diesen drei Gasen wesentlich den gleichen Wert und die gleiche Geschwindigkeitsabhängigkeit besitzt.

Da es mir wünschenswert erschien nachzusehen, ob sich vielleicht einatomige Gase den Umladungen gegenüber anders verhalten, habe ich mit meiner früher beschriebenen Anordnung die Umladungen der H-Kanalstrahlen in einem technischen Gemisch von Ne und He untersucht.¹⁾ Da nämlich wegen der notwendigen Trennung von Beobachtungs- und Entladungsraum die Durchströmungsmethode benutzt werden mußte und das Edelgas mit Wasserstoff verunreinigt wurde, mußte es abgepumpt werden. Mit reinem He wären deshalb die Versuche zu kostspielig geworden. Die Ergebnisse gebe ich in einigen Kurven wieder. Fig. 3 zeigt $1/L_2$ als Funktion von v beim Drucke 1 mm Hg, Fig. 4 L_1/L_2 und Fig. 5 den hieraus be-

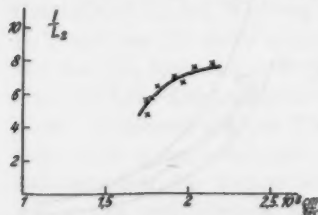


Fig. 3.

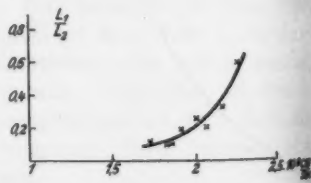


Fig. 4.

rechneten Verlauf von $1/L_1$ als Funktion von v ebenfalls bei 1 mm Hg. Zum Vergleich ist der Verlauf von $1/L_1$ in Wasserstoff wiedergegeben. Die Abweichungen der beiden Kurven

1) Eine kleine Bombe mit diesem Gasgemisch hat uns die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen freundlicherweise zur Verfügung gestellt, wofür ich Hrn. Dr. Politzer meinen besonderen Dank sage.

werden sich wohl auf die Unterschiede in s/Q für H-Strahlen in Wasserstoff und dem Edelgasgemisch zurückführen lassen.

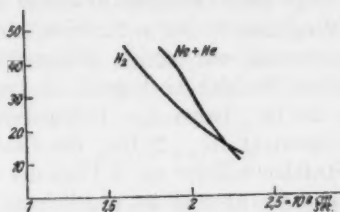


Fig. 5.

§ 2. Die experimentelle Erfahrung, daß α -Strahlen erst am Ende ihrer Reichweite Neigung zur Elektronenaufnahme zeigen, hatte mich weiter veranlaßt zu der Anlagerungsbedingung 1 noch eine zweite beschränkende Bedingung hinzuzufügen, welche für die Kanalstrahlen nur von untergeordneter Bedeutung ist, bei den großen Geschwindigkeiten der α -Strahlen aber das vermeintliche Fehlen von Umladungen bis zum Ende der Reichweite erklärte, und Hr. Wentzel war durch allgemeinere Betrachtungen zu einer ähnlichen Bedingung gelangt. Auf Grund einiger neuerer experimenteller englischer Arbeiten erscheinen aber nun diese Betrachtungen als zweifelhaft. Ich möchte deshalb an dieser Stelle zunächst nicht weiter auf sie eingehen.

Henderson kommt nämlich in einer Arbeit über die Umladungen der α -Strahlen¹⁾ zu dem Ergebnis, daß nicht nur am Ende der Reichweite in einem α -Strahlenbündel zahlreiche He^+ -Ionen und neutrale He-Atome vorhanden sind, sondern auch schnelle α -Strahlen eine gewisse Neigung zur Aufnahme eines Elektrons zeigen. Dieses Ergebnis wäre zwar mit der Theorie des Hrn. Wentzel noch verträglich, aber neuerdings hat Rutherford²⁾ gefunden, daß tatsächlich auch schnelle α -Teilchen häufigen Umladungen unterliegen, so daß ein α -Teilchen auf seinem Wege bis zum Ende der Reichweite mehrere 1000 Mal ein Elektron aufnimmt und abgibt. Daß

1) G. H. Henderson, Proc. Roy. Soc. 102. S. 496. 1923.

2) E. Rutherford, Nature 113. S. 305. 1923.

trotzdem bei schnellen α -Strahlen die Konzentration der He_+ -Ionen und He -Atome so gering ist, daß dies bisher nicht bemerkt wurde, liegt nach Rutherford nur daran, daß die mittlere freie Weglänge L_1 der α -Strahlen, obwohl sie in Luft von Atmosphärendruck nur einige Millimeter betragen soll, doch bei schnellen Strahlen noch groß ist gegen die mittlere freie Weglänge der He_+ -Ionen L_2 . Infolgedessen beträgt beim Umladungsgleichgewicht $\text{He}_{++} \rightleftharpoons \text{He}_+$ die Zahl der He_+ -Ionen bei schnellen Strahlen weniger als 1 Proz. der α -Teilchen. Die Zahl von neutralen He -Atomen ist gänzlich zu vernachlässigen. Da nun nach Rutherford L_1 ungefähr wie v^6 und L_2 ungefähr linear mit abnehmenden v abnimmt und die Geschwindigkeit der α -Strahlen längs der Reichweite dauernd kleiner wird, so wird bei einer bestimmten Geschwindigkeit $L_1 = L_2$ und demnach auch $N_1 = N_2$, d. h. die Zahl der He_+ -Ionen gleich der Zahl der α -Strahlen werden, und bei den noch kleineren Geschwindigkeiten am Schluß der Reichweite haben wir dann wesentlich den Umladungsvorgang $\text{He}_+ \rightleftharpoons \text{He}$ bis zur völligen Absorption wie bei den Kanalstrahlen. In diesem Gebiet verschwinden also allmählich die α -Strahlen praktisch aus dem Bündel. Die für drei verschiedene Geschwindigkeiten von Rutherford angegebenen Zahlen sind die folgenden:

Tabelle II.

v	L_2/L_1	L_2	L_1 ¹⁾
$1,79 \cdot 10^9$	1/200	0,011 mm	2,2 mm
$1,44 \cdot 10^9$	1/67	0,0078 "	0,52 "
$0,89 \cdot 10^9$	1/7,5	0,0050 "	0,037 "

Bei geringeren Geschwindigkeiten liegen keine Messungen vor. Die Messungen sind insofern nicht ganz einwandfrei als nur L_2 direkt in Luft gemessen ist, während L_1 aus dem Verhältnis $\frac{L_2}{L_1} = \frac{N_2}{N_1}$ ermittelt wurde. Dieses Verhältnis ist aber unter der Annahme gewonnen, daß eine hinsichtlich des Brennverm  gens einer gewissen Luftstrecke   quivalente Glimmerschicht auch als *umladende* Materie ebenso wirkt wie diese Luftstrecke. Dieser Schluß erscheint mir sehr gewagt und die

1) *Anm. bei der Korr.* Die Werte der freien Weglängen beziehen sich auf $p = 760$ mm Hg.

quantitative Seite der Untersuchung deshalb zunächst etwas problematisch. Auf die Größenordnung dürfte aber wohl diese Annahme nicht fälschend eingewirkt haben.

Daß unsere Formel (1) die Größenordnung und Geschwindigkeitsabhängigkeit der Rutherfordschen Ergebnisse befriedigend darzustellen erlaubt, möchte ich im folgenden zeigen.

Es ist in Formel (1) zu setzen:

$$E = 2e, \quad N = N_0 \frac{s}{Q},$$

s als Funktion von v ist nach Geiger¹⁾ bekannt und für Q ist der gaskinetische Wert für Luft zu setzen.²⁾ Es ergibt sich:

v	L_1 berechnet	L_1 beobachtet
$1,79 \cdot 10^9$	1,17 mm	2,2 mm
$1,44 \cdot 10^9$	0,895 "	0,52 "
$0,89 \cdot 10^9$	0,0214 "	0,037 "

Ich glaube kaum, daß bei der Unsicherheit, die in der Messung liegt, eine bessere Übereinstimmung erwartet werden konnte.

Bemerkenswert ist besonders, daß die rasche Abnahme von L_1 mit abnehmendem v bei den α -Strahlen und die verhältnismäßig langsame Abnahme von L_1 bei den H-Kanalstrahlen durch die gleiche Formel dargestellt wird. Das liegt an der verschiedenen Geschwindigkeitsabhängigkeit von s in diesen beiden Fällen. Im Gebiete der Kanalstrahlen nimmt, wie Fig. 1 zeigt, s mit v zu und zwar etwas stärker als linear. Setzen wir hier angenähert $s = c_1 \cdot v$, so wird

$$L_1 = c_2 \frac{v^4}{s} = c v^3.$$

Bei den schnellen α -Strahlen nimmt aber umgekehrt s mit zunehmenden v ab und zwar gilt theoretisch³⁾ und experimentell $s = \frac{c_1}{v}$.⁴⁾ Es gilt also:

$$L_1 = c_2 \frac{v^4}{s} = c v^5.$$

1) H. Geiger, Proc. Roy. Soc. (A) 82. S. 486. 1909 u. E. Rutherford, Marx' Handbuch II, S. 117.

2) Nach Landolt-Börnstein $Q = 20300$.

3) Vgl. z. B. E. Rutherford, Marx' Handbuch II, S. 119.

4) Vgl. das Nähere H. Baerwald, Ann. d. Phys. 65. S. 167. 1921.

Rutherford glaubt aus den drei Beobachtungen ungefähr $L_2 = cv^6$ annehmen zu dürfen, doch ist das wohl nicht als hinreichend gesichert zu betrachten. Diese Unterschiede bei den Kernumladungen der α -Strahlen und Kanalstrahlen können genauer nur durch weitere Versuche geklärt werden. Ich möchte hier nur darauf aufmerksam machen, daß ein Parallelismus zu bestehen scheint zwischen den Umladungen und der Ionisierungsspannung. Der Umladungsvorgang $\text{He}_+ \rightarrow \text{He}_{++}$ wird im Gebiete der Kanalstrahlen nicht beobachtet¹⁾, während die Vorgänge $\text{H} \rightarrow \text{H}_+$ und $\text{He} \rightarrow \text{He}_+$ ganz normale bis zu geringen Geschwindigkeiten beobachtbare Vorgänge sind. Die Ionisierungsspannung von He_+ ist aber etwa viermal größer als die des H-Atoms und etwa doppelt so groß wie die des neutralen He-Atoms. Man kann annehmen, daß auch im Kanalstrahl He_{++} gebildet wird, daß aber bei den kleinen Geschwindigkeiten die Lebensdauer des α -Teilchens so gering ist, die Anlagerung eines Elektrons so rasch wieder erfolgt, daß die Konzentration dieser Teilchen nur äußerst klein ist. H_+ -Ionen und He_+ -Ionen haben auch bei verhältnismäßig kleinen Geschwindigkeiten eine noch nicht unbeträchtliche Konzentration, doch nimmt diese mit abnehmender Geschwindigkeit ja ebenfalls ab.

München, Physikal. Institut der Universität, Oktober 1923.

1) F. W. Aston, Phil. Mag. 45. S. 934. 1923.

7. Über die elektrischen Erscheinungen bei der Reaktion zwischen Chininsulfat und Wasserdampf; von F. Harms.

Erhitzt man Chininsulfatkristalle an freier Luft, so wird während des Erhitzungsprozesses einige Zeit lang das die Kristalle umgebende Gas ionisiert; ebenso, wenn das erhitzte Chininsulfat sich abkühlt. Die Erscheinung ist mehrfach, zuletzt von A. Kalähne¹⁾ und von G. C. Schmidt²⁾ untersucht, und es steht fest, daß der elektrische Vorgang mit der Aufnahme bzw. Abgabe von Wasser verbunden ist. Es liegt nahe, für die weitere Untersuchung den Vorgang dadurch von Nebenerscheinungen zu befreien, daß man fremde Gase ausschließt, d. h. die Reaktion in reinem Wasserdampf sich abspielen läßt.

1. Die Versuchsanordnung war folgende: Ein luftdichtes Metallgefäß enthielt eine gut isolierte und mit dem Elektrometer verbundene untere Platte *U* und eine obere *O*, die durch

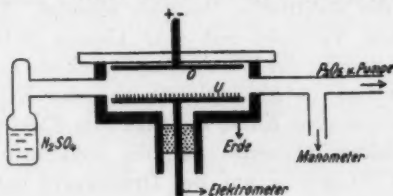


Fig. 1.

den aufgeschliffenen Glasdeckel von dem geerdeten Gehäuse isoliert zu beliebigen Potentialen geladen werden konnte. Auf die untere Platte wurden die zu untersuchenden Präparate gebracht, entweder auf fein mattgeschliffene Metallplatten trocken aufgerieben, oder wenn größere Substanzmengen verwendet werden sollten, in Metallschalen locker eingefüllt. Das

1) A. Kalähne, Ann. d. Phys. 18. S. 450. 1905; Phys. Zeitschr. 23. S. 45. 1922, daselbst weitere Literaturangaben.

2) G. C. Schmidt, Zeitschr. f. Phys. 8. S. 160. 1922.

Gefäß stand 1. mit einem P_2O_5 enthaltenden Glaskolben und mit einer Gaedepumpe, 2. mit einem Differenzialmanometer, 3. mit einem Schwefelsäure von geeigneter Konzentration enthaltenden Kölbchen in Verbindung. Alle Verbindungen waren durch gute Hähne absperrbar und alles war so dicht, daß auch in mehreren Tagen keine durch P_2O_5 nicht absorbierbaren Gase nachgewiesen werden konnten. Das Ganze wurde längere Zeit ausgepumpt, die Schwefelsäure im Vakuum gasfrei gemacht und der zur Pumpe führende Hahn abgeschlossen. Es ließ sich dann in dem Versuchsgefäß jeder beliebige Wasserdampfdruck dadurch herstellen, das ein über das Schwefelsäurekölbchen geschobener kleiner elektrischer Ofen auf die Temperatur gebracht wurde, die den gewünschten Druck als Dampfdruck über der Schwefelsäure lieferte. Als Manometer diente ein Hg-Differenzialmanometer mit 2 weiten Schenkeln; in dem einen wurde der Stand des Hg bezogen auf eine feste Marke mikroskopisch abgelesen; die improvisierte Anordnung gestattete etwa $\frac{1}{100}$ mm abzulesen.¹⁾

2. Läßt man zu dem durch längeres Auspumpen wasserfrei gemachten Chininsulfat Wasserdampf, so zeigt sich, daß der Wasserdampfdruck verhältnismäßig hohe Werte annehmen muß, bevor die elektrische Reaktion einsetzt. Das Ergebnis eines typischen Versuchs mit sehr kleinen Substanzmengen zeigt Fig. 2, in welcher der Wasserdampfdruck und die Einstellung des Elektrometers in Abhängigkeit von der Zeit angegeben sind. Die ausgezogene Kurve stellt die zum Elektrometer übergegangene Elektrizitätsmenge dar, die punktierte die Drücke. Zu der dem Punkte *a* auf der Druckkurve entsprechenden Zeit wurde der Heizstrom des Ofens geschlossen, der Druck steigt allmählich; bei *b* wird der Heizstrom unterbrochen, worauf der Druck sinkt. Ebenso an den Punkten *c* bzw. *d*. Bei *c* wird ein mit P_2O_5 gefülltes Gefäß angeschlossen zur Beschleunigung des Trocknens. Das Elektrometer bleibt zunächst, von einem kleinen von einem früheren Versuch herührenden Gang abgesehen, in Ruhe, bis ein Druck von etwa 24 Skt. der Manometerskala erreicht ist; bei Erreichung dieses

1) Eine etwas vollkommenere Einrichtung wird demnächst an anderer Stelle beschrieben werden.

Druckes setzt der elektrische Vorgang ein (bei 1.) und hört nach Sinken des Druckes allmählich auf; das Elektrometer bleibt zwischen 14 und 15 Skt. in Ruhe. Der Vorgang wiederholt sich bei nochmaliger Drucksteigerung an der Stelle 2 bei demselben Druck. Dieser Druck ist für Chininsulfat charakteristisch und beträgt etwa 0,6–0,7 mm Hg bei 13°. Aus

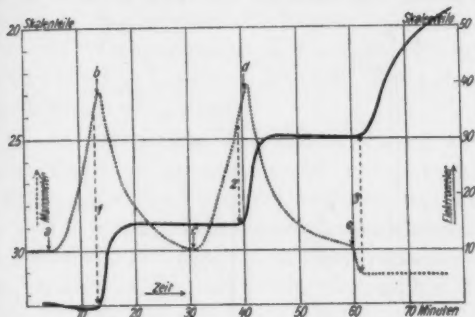


Fig. 2.

dem Rest der Kurve sieht man deutlich, daß bei der Wasserentziehung dieser Druck keine besondere Rolle spielt; seine Unterschreitung wird elektrisch garnicht bemerkbar; der Druck, bei welchem in Fig. 2 die Bewegung des Elektrometers aufhört, hat mit dem charakteristischen Druck nichts zu tun, sondern hängt von der im ganzen aufgenommenen Wassermenge und der Geschwindigkeit der Druckänderung ab. Der elektrische Vorgang setzt bei der Wasserentziehung erst bei so niedrigen Dampfdrucken ein (Stelle 3 in Fig. 2), daß er mit dem behelfsmäßig verwendeten Manometer nicht genau gemessen werden konnte (etwa 0,06 mm). Auch dieser Druck ist für Chininsulfat charakteristisch.

3. Aus den Beobachtungen folgt, daß der Vorgang, den die elektrischen Erscheinungen bei der Wasseraufnahme begleiten, nicht derselbe ist, wie der bei der Wasserabgabe. Dieser Schluß wird gestützt durch Beobachtungen mit größeren Substanzmengen, die gleichzeitig eine Messung der Wasserdampfdissoziationsspannung des Chininsulfats gestatteten. Fig. 3 zeigt das Ergebnis. (Es sind übrigens nicht wie in Fig. 2 die

Elektrometereinstellungen, sondern Stromstärken angegeben; Skt. pro Minute) Sie zeigt, daß der Druck von dem Augenblick an, in welchem die elektrische Erscheinung einsetzt, längere Zeit (mehr als 20 Min.) lang konstant bleibt bei kontinuierlicher Dampfzufuhr aus dem Schwefelsäuregefäß, welches in dem mit konstanter Stromstärke brennenden Ofen sehr langsam und

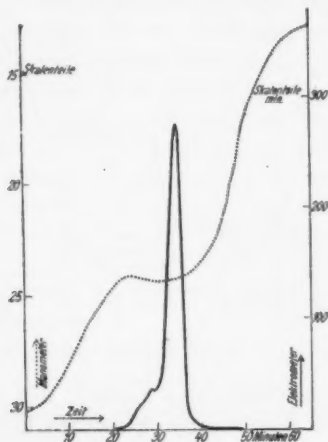


Fig. 3.

gleichmäßig erwärmt wurde. Bei der darauffolgenden Entwässerung (in Fig. 3 nicht mehr gezeichnet), die sich über einen ganzen Tag erstreckte, zeigte sich nicht nur bei dem charakteristischen Druck oder in seiner Nähe keinerlei elektrischer Effekt, sondern auch keinerlei Abweichung von dem glatten Verlauf der Druckkurve. Das Verhalten bei sehr niedrigen Drucken konnte mit dem verwendeten Manometer noch nicht genauer untersucht werden; es scheint, als ob der Druck dort, wo der elektrische Effekt einsetzt, wieder konstant wird (bei etwa 0,06 mm), um erst nach Ablauf des elektrischen Effekts den dem Trockenmittel entsprechenden Wert anzunehmen.

4. Man kommt so zu dem etwas unerwarteten Schluß, daß Wasseraufnahme und -abgabe beim Chininsulfat nicht durch dieselben Zwischenzustände erfolge und kann sich den Vorgang vorläufig etwa folgendermaßen vorstellen: Chininsulfat existiert

in 2 Modifikationen Ch. I und Ch. II; Ch. I ist im trocknen Zustande das stabilere, Ch. II als Hydrat. Ch. I aq. hat einen höheren Dissoziationsdruck als Ch. II aq. Wir gehen aus von Ch. I; bei Wasserezufuhr bildet sich bei etwa 0,6 mm Druck das Hydrat Ch. I aq., das sofort in das stabilere Ch. II aq. sich umwandelt. Ch. II aq. verliert sein Wasser erst bei wesentlich niedrigerem Druck (etwa 0,06 mm) und das entwässerte Ch. II geht sofort in das stabilere Ch. I über. Ob der elektrische Effekt an die Wasseraufnahme und -abgabe direkt gebunden ist, oder an die hypothetischen isomeren Umwandlungen, kann noch nicht entschieden werden.

5. Es ist merkwürdig, daß eine so „harmlose“ Reaktion wie die Entwässerung des Chininsulfats von immerhin beträchtlichen elektrischen Erscheinungen begleitet ist, die sonst so außerordentlich selten bei chemischen Umwandlungen beobachtet werden. Ähnlich wie das Chininsulfat verhalten sich seine nächsten Verwandten; für jede dieser Substanzen gibt es charakteristische Drucke, die z. B. beim Cinchoninsulfat in der Nähe von 0,15 mm und von 0,03 mm liegen.¹⁾ Zur weiteren Aufklärung sind Dampfdruckmessungen über den Substanzen nötig, die allerdings in dem Gebiet der niedrigen Drucke nicht ganz einfach sind, die aber ausgeführt werden sollen, sobald das verbesserte Manometer gebrauchsfertig ist.

Zu großem Danke verpflichtet bin ich Hrn. P. Rabe, Hamburg für die Überlassung besonders reiner Präparate, und der Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften an der Universität Würzburg, welche mir die Mittel zur Beschaffung größerer Mengen käuflicher Präparate (Merck) zur Verfügung stellte.

Würzburg, Physikalisches Institut, im Oktober 1923.

1) Herr Rohde hat kürzlich auch Cinchonidinsulfat, Chinidinsulfat und Chininnitrat untersucht. Diss. Würzburg 1923. Chinidinsulfat zeigt nach seinen Angaben keinen elektrischen Effekt.

8. *Über das Dämmerungssehen mit Ferngläsern; von K. Krüger und J. Zenneck.*

Jedem der auf der Jagd oder im Felde ein Fernglas benützt hat, ist die Tatsache bekannt, daß bei Dunkelheit nicht nur punktförmige sondern auch flächenhafte Objekte¹⁾ erheblich deutlicher erscheinen als mit bloßem Auge, obwohl die Flächenhelligkeit des Bildes auf der Netzhaut durch ein Fernrohr nicht vergrößert werden kann, sondern im Gegenteil durch die Absorption und Reflexion an den Gläsern und eventuell auch durch Pupillenverlust notwendigerweise herabgesetzt werden muß.

1. Ein Grund dieser Erscheinung ist bekannt. Im Gebiet geringer Lichtstärken ist die physiologische Helligkeit eines kleinen Objektes bei gleicher physikalischer Flächenhelligkeit um so größer und im Zusammenhang damit der Schwellwert der Flächenhelligkeit, der das Objekt noch eben sichtbar macht, bei derselben Form des Objektes um so kleiner, je größer seine scheinbare Ausdehnung ist. Daraus folgt, daß bei Dunkelheit die Vergrößerung eines kleinen Objektes durch ein Fernrohr bezüglich der Helligkeit einen prinzipiellen Vorteil bedeutet. Der Vorteil ist im Gebiet geringer Lichtstärken tatsächlich so groß, daß der Lichtverlust im Fernrohr dadurch weit mehr als kompensiert wird.

1) Wir schließen im folgenden den nahezu selbstverständlichen Fall aus, daß das Objekt so klein ist, daß der Winkel, unter dem es erscheint, unter dem „physiologischen Grenzwinkel“ liegt und erst durch die Vergrößerung des Fernrohres über denselben gehoben wird. Das Folgende bezieht sich nur auf den Fall, daß die Dimensionen der Objekte immerhin so groß sind, daß sie bei guter Beleuchtung bequem erkannt werden können. Wir arbeiteten im allgemeinen mit Objekten, deren scheinbare Größe zwischen 10' und 40' lag. Bei so großen Objekten spielt auch die Beugung keine wesentliche Rolle.

Diese Seite der Frage ist in letzter Zeit von G. Gehlhoff und H. Schering¹⁾ ausführlich untersucht worden. Gleichgültig, ob ihre Resultate quantitativ richtig sind oder nicht — es sind gegen dieselben von A. Kühl²⁾ Einwände erhoben worden —, so besteht doch über die qualitative Richtigkeit des oben Angegebenen kein Zweifel.

Dieser Einfluß der Vergrößerung läßt sich mit der einfachen Anordnung von Fig. 1 demonstrieren und untersuchen.

In einem allseitig verschlossenen Holzkasten in einem völlig verdunkelten Zimmer³⁾ befindet sich eine Glühlampe, deren Helligkeit durch Anlegung verschiedener Spannungen variiert werden kann. Die eine Seite des Kastens bildet eine Mattglasscheibe, die mit schwarzem Papier, aus dem Figuren von verschiedener Form (z. B. Kreise, Dreiecke usw.) und Größe ausgeschnitten sind, bedeckt ist. Um den Einfluß der Helligkeit auf den Schwellwert zu zeigen, werden 2 Figuren derselben Form aber verschiedener Größe (z. B. 2 Kreise mit verschiedenem Durchmesser) in das schwarze Papier eingeschnitten und es wird die Helligkeit allmählich gesteigert. Die Figur mit der größeren Fläche erscheint dann dem ausgeruhten Auge stets bei viel kleineren Spannungen als die mit der kleinen Fläche. Der Einfluß der Größe des Objekts auf die physiologische Helligkeit zeigt sich darin, daß bei geringen Lichtstärken der Lampe das größere Objekt stets viel

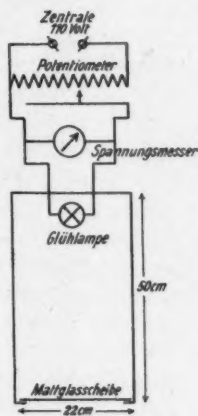


Fig. 1.

1) G. Gehlhoff u. H. Schering, „Zeitschr. f. Beleuchtungs-wesen“ 25. S. 17. 1919; G. Gehlhoff, „Ursachen der Verbesserung des Nachtsehens durch Ferngläser“, Zeitschr. f. Techn. Phys. 2. S. 245. 1921.

2) A. Kühl, „Über die Reizschwellwerte der Netzhautzapfen“, Zentralzeitschr. f. Optik u. Mechanik 121. 1922.

3) Dadurch wird die Vignettierung des Bildes und die Abblendung, die beim Gebrauch des Fernglases im Freien eine Rolle spielen können, ausgeschaltet.

heller erscheint als das kleinere. Erst bei größerer Helligkeit der Lampe verschwindet dieser letztere Unterschied.¹⁾

Bei diesen Versuchen verglichen wir stets ein kleines Objekt mit einem linear dreimal größeren. Merkwürdig derselbe Unterschied sowohl bezüglich des Schwellwerts als bezüglich der Helligkeit zeigte sich aber auch, wenn auf dem Mattglas des Kastens Fig. 1 nur das kleinere Objekt vorhanden war und man dasselbe mit dem einen Auge direkt, mit dem anderen durch ein dreimal vergrößerndes Galileisches Fernglas betrachtete.²⁾

2. Ein zweiter Einfluß der Vergrößerung des Fernrohres besteht in folgendem. Bei Dunkeladaption ist die Pupille sehr groß und die Abbildung des Auges verhältnismäßig unscharf. Die absolute Unschärfe (z. B. die Verbreiterung einer Linie) ist nur gegeben durch die Eigenschaften des Auges. Der Einfluß, den diese Unschärfe auf die Klarheit eines Bildes hat, ist verhältnismäßig um so kleiner, je größer die Dimensionen desselben sind: die relative Unschärfe nimmt mit wachsender Größe des Bildes ab. Auch in bezug auf die Schärfe des Bildes bedeutet also die Vergrößerung einen prinzipiellen Vorteil.

Dieser Effekt läßt sich mit der oben beschriebenen Anordnung ebenfalls sehr einfach zeigen, wenn man wieder 2 Objekte derselben Form aber verschiedener Größe vergleicht und die Lichtstärke der Lampe allmählich steigert. Es wird dann die Form des größeren Objektes bei sehr viel niedrigeren Lichtstärken erkannt, als diejenige des kleinen. Erst bei verhältnismäßig großen Lichtstärken verschwindet auch dieser Effekt, vorausgesetzt immer, daß das kleine Objekt immerhin so große Dimensionen hat, daß es bei gutem Licht bequem erkannt werden kann. Merkwürdig dieselbe Erfahrung macht man, wenn man dasselbe (kleinere) Objekt mit dem einen

1) Der Einfluß der Farbe, die ja bei den verschiedenen Belastungen der Lampe etwas verschieden ist, fällt bei den Versuchen heraus, da niemals 2 Objekte bei verschiedenen Belastungen der Lampe verglichen wurden.

2) Bei allen derartigen Versuchen wurde die Rolle der beiden Augen vertauscht, um etwaige Unterschiede der beiden Augen zu eliminieren.

Auge direkt, mit dem anderen durch ein Fernglas betrachtet. Die Form des durch das Fernglas vergrößerten Objektes ist bei viel geringeren Lichtstärken zu erkennen als diejenige des direkt gesehenen.

Daß bei dieser Erscheinung der Pupillendurchmesser des Auges eine wesentliche Rolle spielt, wird durch folgenden Versuch außer Frage gestellt. Vergleicht man wieder ein kleineres und ein (3 mal) größeres Objekt derselben Form, und

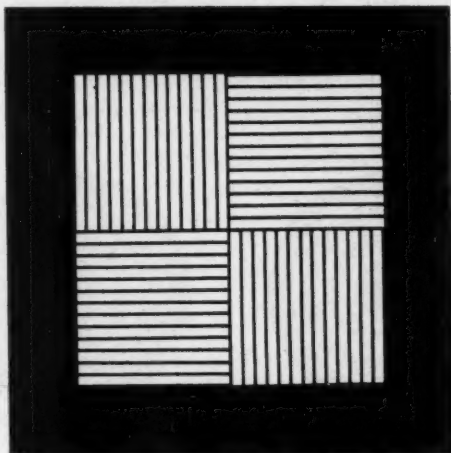


Fig. 2.

zwar bei mittleren Lichtstärken, wo der eben genannte Effekt noch deutlich zutage tritt, so verschwindet er bis zu einem gewissen Grade, wenn man das kleine Objekt durch eine Lochblende betrachtet. Trotz des dadurch bedingten Helligkeitsverlustes erscheint die Form des kleinen Objektes deutlicher als ohne Blende. Besonders überzeugend wird der Einfluß der Pupillenöffnung des Auges, wenn man als Objekt ein System von vertikalen und horizontalen Linien (Fig. 2) nimmt. Infolge des Astigmatismus, den jedes Auge mehr oder weniger besitzt, erscheinen entweder die horizontalen oder die vertikalen Linien weniger scharf. Der Unterschied ist bei geringen Lichtstärken so, daß die einen Linien schon scharf er-

kannt werden, während die anderen überhaupt noch nicht als Linien hervortreten. Setzt man eine geeignete Blende vor das Auge, so kann bei richtiger Größe derselben erreicht werden, daß beide Systeme von Linien nahezu gleich deutlich erscheinen.

3. Zu dem in 2. besprochenen direkten Einfluß der Vergrößerung auf die Schärfe des Bildes kommt noch ein indirekter hinzu. Der Kontrast zwischen 2 Flächen scheint um so größer, je schärfer die Grenze zwischen ihnen ist. Jede Erhöhung der Schärfe der Begrenzung wie sie nach dem oben Ausgeführten durch die Vergrößerung des Fernrohrs (vgl. außerdem 4.) hervorgerufen wird, bedeutet also auch aus diesem Grunde eine Erhöhung der Deutlichkeit (Brillanz) des Bildes.

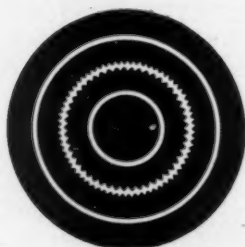


Fig. 3.



Fig. 4.

Eine Illustration dieser physiologischen Tatsache bildet folgender Versuch. Eine Scheibe mit einer Zeichnung nach Fig. 3 wird auf der Welle eines Motors befestigt und der Motor in Umdrehung versetzt. Es erscheint dann ein Bild nach Fig. 4 (photographische Aufnahme), in welchem der äußere und innere weiße Ring mit scharfer Begrenzung gegen den schwarzen Hintergrund heller erscheinen, als der mittlere weiße Ring, dessen Grenze gegen den schwarzen Grund verwaschen ist.

4. Bei dem bisher Besprochenen handelt es sich um eine direkte oder indirekte Wirkung der *Vergrößerung* des Fernrohrs. Zu diesem reinen Vergrößerungseffekt tritt aber eine *spezifische Wirkung des Fernrohrsehens*.

Man überzeugt sich davon am besten in folgender Weise. Ein Objekt nach Fig. 2 wird in 2 Größen, die sich wie 1:3 verhalten, in den Apparat von Fig. 1 gebracht, und das größere Bild mit dem bloßen Auge, das kleinere Bild mit einem 3 mal vergrößernden Fernrohr auf eine Entfernung von einigen Metern beobachtet. Die beiden Bilder sind dann gleich groß; bei ihrem Vergleich ist der Vergrößerungseffekt des Fernrohrs also ausgeschaltet. Trotzdem sind die beiden Bilder nicht identisch. Bei dem direkt gesehenen größeren Objekt erscheinen infolge des Astigmatismus des Auges entweder die horizontalen oder die vertikalen Striche unscharf und infolge davon heben sich die beiden Flächen mit den unscharfen Strichen weniger hell gegen den Hintergrund ab, als die beiden anderen Flächen mit den scharfen Strichen. In dem durch das Fernrohr gesehenen Bild sind bei richtiger Einstellung des Fernrohres sowohl die vertikalen als die horizontalen Striche von gleicher Schärfe bzw. Unschärfe, so daß sich die 4 Felder des Bildes in keiner Weise voneinander unterscheiden.

Der Grund dafür liegt in der Tatsache, daß ein astigmatisches Auge infolge der zylindrischen Komponente seines Linsensystems ein Objekt z. B. von der Form Fig. 2 in verschiedener Entfernung verschieden sieht. Nähert man ein solches Objekt¹⁾ von großer Entfernung aus allmählich, so erscheint bei großer Entfernung ein Liniensystem z. B. das horizontale scharf, das andere (vertikale) unscharf. Je näher man an das Auge herankommt, um so mehr verringert sich dieser Unterschied und bei einer bestimmten Entfernung ist die Schärfe bzw. Unschärfe der beiden Liniensysteme gleich. Geht man noch näher heran, so tritt der Unterschied wieder stärker hervor. Aber es wird jetzt das andere (vertikale) Liniensystem scharf, das erstere (horizontale) unscharf. Beim Fernrohr hat man es nun in der Hand, das vom Okular entworfene virtuelle Bild in eine beliebige Ebene zu legen. Visiert man ein Objekt z. B. von der Art Fig. 2 an, so stellt man dieses Bild unwillkürlich in diejenige Ebene ein, in der die

1) Es ist günstig das Objekt in mehreren Größen herzustellen, damit man in der Lage ist die scheinbare Größe für die verschiedenen Entfernungen etwa gleich groß zu wählen und damit den Einfluß der Bildgröße (vgl. 2) auszuschalten.

beiden Liniensysteme gleich scharf werden. Das Fernrohr gestattet also den Einfluß des Astigmatismus, der bei dem Sehen in der Dämmerung mit bloßem Auge eine große Rolle spielt, nahezu auszuschalten, jedenfalls stark zu verringern.¹⁾

Von der Richtigkeit der gegebenen Erklärung überzeugt man sich, wenn man bei einer bestimmten Entfernung des Objektes das Fernglas zuerst so einstellt, daß die Schärfe der beiden Liniensysteme gleich ist. Ändert man dann die Einstellung des Fernrohres nach der einen oder anderen Richtung, so daß das virtuelle Bild des Okulars in eine größere bzw. kleinere Entfernung zu liegen kommt, so wird im ersten Falle das eine (z. B. das vertikale), im anderen Fall das andere (horizontale) Liniensystem unscharf.

München, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule.

1) Das gilt auch beim Fernrohrsehen bei heller Beleuchtung. Wenn man z. B. Häuser durch ein Fernglas beobachtet, so stellt man dasselbe unwillkürlich so ein, daß das virtuelle Bild des Okulars in der Ebene liegt, in der vertikale und horizontale Linien gleich scharf erscheinen. Infolge davon merkt man beim Sehen durchs Fernglas von dem Astigmatismus des Auges nichts, auch dann nicht, wenn er so stark ist, daß er beim Sehen mit bloßem Auge erheblich stört. Bei Dunkelheit tritt die Erscheinung wegen des größeren Pupillendurchmessers nur viel stärker hervor als bei heller Beleuchtung.

9. *Über die normale kathodische Stromdichte der Glimmentladung;*
von R. Seeliger und J. Schmekel.

1. *Literatur und Problemstellung.* Steigert man die Entladungsstromstärke einer Glimmentladung allmählich, so dehnt sich die Grundfläche der Entladung auf der Kathode bekanntlich mehr und mehr aus, bis die ganze Kathodenoberfläche von einer leuchtenden Haut bedeckt ist; bis dahin behält der Kathodenfall einen konstanten, den sog. „normalen“ Wert bei, um dann erst anzusteigen oder „anomal“ zu werden. Alle bisherigen Messungen haben nun das überraschende und merkwürdige Resultat ergeben, daß, solange die Kathode nicht vollständig bedeckt ist, nicht nur der Kathodenfall, sondern auch die Stromdichte an der Kathode konstant ist, d. h. nicht von der Stromstärke abhängt; geometrisch ist dann also die Grundfläche der Entladung auf der Kathode proportional der Stromstärke. Diese konstante Stromdichte, die als „normale Stromdichte“ bezeichnet sei, hängt ab vom Material und von der Form der Kathode, von der chemischen Natur des Füllgases und von dessen Druck, und wurde für ebene Plattenkathoden und für zylindrische Drahtkathoden bereits mehrfach untersucht. Zu nennen sind hier eine Arbeit von Hehl¹⁾, der wohl zuerst auf die Konstanz der normalen Stromdichte aufmerksam machte (Hehlsches Gesetz), und insbesondere die eingehende Untersuchung von Skinner, Cheney und Neuswanger.²⁾ Neben den für verschiedene Kathodenmetalle (Al, Zn, Ni, Fe, Pt) und Füllgase (H_2 , O_2 , N_2) charakteristischen Zahlenwerten³⁾ ergab sich für die Abhängigkeit $j(p)$ der normalen Strom-

1) N. Hehl, Diss., Erlangen 1901; Phys. Zeitschr. 3. S. 40. 1902.

2) C. A. Skinner, Phys. Rev. 5. S. 483. 1915; W. L. Cheney, ebenda 7. S. 241. 1916; W. Neuswanger, ebenda 7. S. 253. 1916.

3) Vgl. den zusammenfassenden Bericht von R. Seeliger, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 19. S. 222. 1922.

dichte j vom Gasdruck p an ebenen Kathoden Proportionalität mit p^2 , für Zylinderkathoden Proportionalität mit p .

Wie anschließend an diese experimentellen Ergebnisse und ihnen zum Teil vorgreifend theoretische Überlegungen gezeigt haben¹⁾, kommt der normalen Stromdichte nicht nur neben dem normalen Kathodenfall als einer zweiten für die kathodischen Vorgänge charakteristischen Konstante der Glimmentladung Bedeutung zu, sondern sie scheint sogar in erster Linie von Wichtigkeit zu sein, da sie primär die Vorgänge im Ionisationsgebiet vor der Kathode regelt, von denen erst sekundär aus Stabilitätsgründen die Einstellung des Kathodenfalls auf den normalen Wert sich ableitet. Die von Holm aufgestellten und neuerdings weiter entwickelten²⁾ potentialtheoretischen sog. Ähnlichkeitsgesetze haben in ihrer Anwendung auf die kathodischen Entladungsteile zudem auch bezüglich der normalen Stromdichte zu Ergebnissen geführt, die der weiteren experimentellen Untersuchung als fruchtbare Grundlage dienen können.

Deshalb schienen uns neben den bereits vorliegenden Untersuchungen an ebenen und zylindrischen Kathoden Messungen der normalen Stromdichte an kugelförmigen Kathoden wichtig zu sein, da sich an diesen die experimentellen Bedingungen besonders einfach und sauber wählen lassen wegen des Wegfalls aller störenden Randeffekte.

2. *Versuchsanordnung.* Als Entladungsgefäß diente eine Glaskugel, in deren Mitte die ebenfalls kugelförmige Kathode angebracht war. Die Gefäßkugel wurde mit einem Durchmesser von 20 cm möglichst groß gewählt, um alle Störungen der kathodischen Entladungsteile durch Wandladungen u. dgl. nach Möglichkeit zu vermeiden; da die benutzten Kathoden höchstens einen Durchmesser von 3 cm hatten und aus später genannten Gründen die Gasdrucke nicht zu tief gewählt werden konnten, erfüllte das negative Glimmlicht stets nur einen kleinen Teil der Entladungskugel, reichte also längst nicht bis an die Gefäßwände. Die Kathoden bestanden aus massiven Kugeln

1) R. Holm, Phys. Zeitschr. 16. S. 20. 1915. 19. S. 548. 1918; R. Seeliger, a. a. O.

2) Wiss. Veröfftlg. des Siemenskonzerns, Bd. III, Heft 1, S. 153.

(aus Al, Fe, Cu und Sn), die auf der Drehbank sorgfältig hergestellt und mit Schmirgel ohne Öl poliert, vor dem Einsetzen mit Alkohol und Filtrierpapier gereinigt waren. Sie konnten durch einen Schliff eingeführt werden und hingen an einem dünnen Draht, der bis zur Kugeloberfläche von einem dünnen Glasrohr umgeben war. Die Kugelradien betrugen 1,5, 1,25, 0,84 und 0,50 cm. Von der Kugeloberfläche waren durch den Glasschutz der Kathodenzuleitung abgedeckt bei der 1,50 cm-Kugel 0,25 %, bei der 0,5 cm-Kugel 2 %; eine geringe Störung der zentrischen Symmetrie der Kathoden ist dadurch allerdings gegeben und naturgemäß wohl in keiner Anordnung zu vermeiden. Irgendeine Störung in der allseitig gleichmäßigen Ausbildung der Entladungserscheinungen, so z. B. eine Aufwulstung des Glimmlichts u. dgl. konnte jedoch, wie besonders erwähnt sei, nicht wahrgenommen werden. Als Anode diente eine Aluminiumscheibe, die von unten in einem Ansatz eingesiegelt war. Außerdem enthielt die Entladungskugel (Fig. 1) noch eine Sonde, die mit Hilfe einer Vakuumschraube radial in der üblichen Weise verschoben werden konnte; die Sonde war hergestellt nach den von Rottgardt für Kathodenfallmessungen angegebenen Vorschriften und bestand aus einem Platindraht, der 0,1 mm aus einem dünnen Glasschutz hervorragte. Von den drei an der Entladungskugel angebrachten Ansätzen führte Ansatz 1 durch einen Kühlsack zu einer rotierenden Gädepumpe, Ansatz 2 ebenfalls durch einen Kühlsack zu dem Manometer, und Ansatz 3 (ebenfalls durch einen Kühlsack) zur Gaszuführung. Im einzelnen ist dazu noch folgendes zu bemerken. Die Druckmessung wurde vorgenommen für die tieferen Drucke mit Hilfe eines durch Auswiegen geeichten Mc Leods, für die höheren Drucke mit Hilfe eines verkürzten Schenkelmanometers, das mit einem Kathetometer abgelesen wurde, und dessen Angaben noch an das Mc Leod angeschlossen

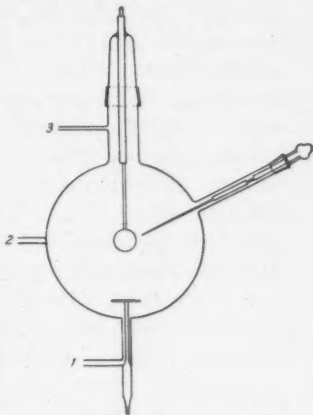


Fig. 1.

werden konnten. Die Gaszuführung erfolgte anfangs durch eine Kapillare aus einem Vorratsgefäß nach der Wienschen Strömungsmethode; später wurde darauf verzichtet und einfach die Entladungskugel auf den gewünschten Druck aufgefüllt, da sich zeigte, daß ein Vorteil mit der Durchströmungsmethode nicht verbunden war und da die Dauer des einzelnen Versuchs im Verlauf der Arbeit durch Übung wesentlich vermindert werden konnte; in Rücksicht auf eine zuverlässige Messung des statischen Gasdruckes war der Verzicht auf die Durchströmungsmethode an sich von Vorteil. Ebenso ergaben besondere Versuche, daß mit und ohne Kühlung zwischen Entladungsgefäß und Pumpe bzw. Manometer genau dieselben Resultate erhalten wurden, so daß wir unbedenklich auf die sehr kostspielige Kühlung verzichten konnten. Die benutzten Gase wurden sorgfältig über Phosphorpentoxyd getrocknet. H_2 und O_2 waren elektrolytisch hergestellt, Luft aus dem Arbeitszimmer entnommen und N_2 entwickelt nach Travers aus $NH_4Cl + KNO_3$. Die benötigte Spannung lieferte eine bis 3500 Volt reichende Hochspannungsdynamo; der Strom wurde zugeführt und jeweils auf den gewünschten Wert einreguliert mit Hilfe eines Flüssigkeitswiderstandes mit Schnurlaufverschiebung. Den hohen hier zu stellenden Anforderungen an Konstanz dieses Widerstandes konnten wir nach vielfachen Versuchen genügen mit der von Schering¹⁾ angegebenen Mannit-Borsäurelösung und Einschluß des ganzen Widerstandes in ein Wasserbad. Die Entladungsstromstärke wurde gemessen teils mit einem Zeigermillivoltmeter von Hartmann und Braun (0,5 M.A./Skal.), teils mit einem Nadirmilliamperemeter der Deuta-Werke (0,15 M.A./Skal.), die noch 0,1 Skalenteile zu schätzen erlaubten. Das Potential der Sonde gegen die Kathode wurde gemessen mit einem Lutzschen Saitenelektroskop in idiostatischer Schaltung (vorteilhaft wegen seiner kleinen Kapazität), dessen Saitenspannung auf eine Empfindlichkeit von 9 Volt/Skal. eingestellt wurde, so daß im Okularmikrometer noch 1 Volt geschätzt werden konnte. Als wichtig erwies sich sorgfältiger Schutz der Zuleitung von der Sonde zum Elektroskop, der in bekannter Weise durch Einschluß in

1) Schering, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 31. S. 153. 1911.

ein Metallrohr bewirkt wurde; um die Kapazität des ganzen Systems möglichst klein zu halten, war das Instrument dicht an der Ausführung aus dem Entladungsgefäß aufgestellt und das Schutzrohr etwa 2 cm weit gewählt. Es wurde so erreicht, daß das Saitenpotential jeder Bewegung der Sonde ohne merkbare Verzögerung folgte.

3. *Methode der Messung.* Eine Bestimmung der normalen Stromdichte erfordert die Kenntnis der Entladungsstromstärke und des von der Entladung bedeckten Oberflächenteils der Kathode. Die erstere ist der Messung unmittelbar zugänglich, der letztere ist jedoch exakt nur in speziellen Fällen, z. B. an einer Drahtkathode, zu ermitteln. Ein Ausweg ist nun dadurch gegeben, daß man die Stromstärke so lange steigert, bis eben die ganze Kathode bedeckt ist, so daß also die Stromdichte gleich ist (Stromstärke):(Kathodenoberfläche). Die Schwierigkeit der Messung besteht dann darin, den Zustand der eben vollständigen Bedeckung zu ermitteln. Abgesehen davon, daß dies durch subjektive Beobachtung der kathodischen Entladungserscheinungen nur sehr ungenau, wenn überhaupt, möglich ist, zeigt die Bedeckung nach unseren unten noch näher beschriebenen Beobachtungen (vgl. Nr. 4) störende Trägheitserscheinungen. Eine objektive Fixierung des gesuchten Zustandes der Entladung wird jedoch ermöglicht durch die Messung des Kathodenfalls mit Hilfe der Sonde. Steigert man die Entladungsstromstärke und mißt gleichzeitig den Kathodenfall, so erhält man Stromstärke-Potentialkurven von der in

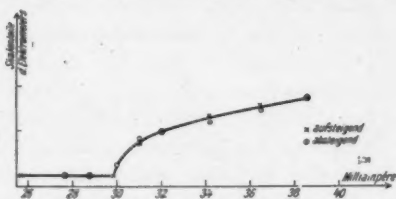


Fig. 2.

Fig. 2 in einem Beispiel gezeichneten Form. Zunächst ist der Kathodenfall konstant gleich dem normalen Wert und steigt dann bei einer bestimmten kritischen Stromstärke rasch in das anomale Gebiet an. Als die normale Stromdichte wird

man nun diejenige Stromstärke, dividiert durch die Oberfläche der Kathode, definieren, für welche die Strom-Potentialkurve den typischen Anstiegsknick zeigt. In der tatsächlichen Ausführung erfordert diese Methode lediglich einige Übung und führt zu vorzüglich reproduzierbaren Werten für die gesuchte Stromdichte; die Abweichungen der einzelnen Messungen voneinander betragen dann auch nicht mehr als etwa 5 %, bis zu welcher Genauigkeit wir unsere Stromdichtewerte für richtig halten. Günstig ist natürlich, daß es sich bei der Festlegung der Potentialwerte nur um Relativmessungen handelt und eine vorzügliche Kontrolle stets in der Übereinstimmung des auf- und absteigenden Astes (vgl. Fig. 2) gegeben ist. Ein erstes Erfordernis ist dazu, daß die Sonde stets auf entsprechende Stellen der Entladung eingestellt wird, am besten auf den Glimmsaum. Dies zu erreichen, ist bei Kugeln und namentlich bei den kleinsten der benutzten Kugeln schwieriger als bei ebenen Kathoden und erfordert längere Übung; zur Erleichterung diente eine festmontierte Lupe von schwacher Vergrößerung, durch welche die Sondenspitze betrachtet wurde. Ferner beschränkten wir uns der Genauigkeit dieser Einstellung wegen auf den Druckbereich von etwa 0,5–5,0 mm Hg; bei kleineren Drucken wird der Glimmsaum zu unscharf, bei größeren die Dunkelraumdicke bzw. Glimmlichtlänge zu gering.

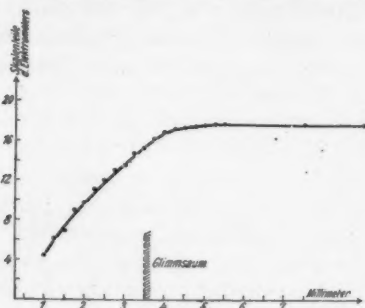


Fig. 3.

Über die zu erstrebende Genauigkeit orientiert die Fig. 3, die an einem Beispiel den Potentialverlauf in der Umgebung des Glimmsaumes angibt; dabei ist wesentlich, daß die Kurven-

steigung von der Stromstärke, d. h. davon, ob der Fall normal oder anomal ist, nur sehr wenig abhängt, und daß in der Strom-Potentialkurve die Tangente im kritischen Punkt nahezu vertikal liegt. Eine weitere Fehlerquelle ist gegeben durch Irregularitäten in der Wirksamkeit der Sonde, die sich darin äußern, daß der auf- und absteigende Ast der Strom-Potentialkurve nicht immer zusammenfallen, wie die Fig. 4 an dem deutlichsten

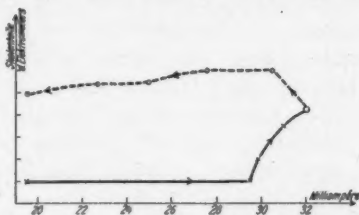


Fig. 4.

von uns beobachteten Beispiel zeigt. Meist lag in solchen Fällen der aufsteigende Ast unter dem absteigenden. Wir vermuten Doppelschichtbildungen auf der Sonde oder Bestäubung des Glasschutzes mit einer Metallschicht und fanden als sicheres Mittel dagegen nur eine sorgfältige Reinigung der Sonde.

4. *Trägheit des Glimmlichtes.* Bei der Aufnahme fast aller Strom-Potentialkurven konnten wir merkwürdige Trägheitserscheinungen im Aussehen der Entladung beobachten, auf die hier nur hingewiesen sei, da sie in einer folgenden Arbeit eingehender untersucht werden sollen. Hier sind sie hauptsächlich deshalb von Interesse, weil sie auf gewisse Komplikationen hindeuten, die eine eindeutige Festlegung der normalen Stromdichte in anderer als der oben angegebenen Form (nämlich als die zum Grenzpunkt zwischen normalem und anomalem Fall gehörende Stromdichte) sehr erschweren dürften. Steigert man die Stromstärke, von einem Zustand nicht vollständiger Bedeckung ausgehend, allmählich, so schließt sich die Glimmlichthülle bei einer gewissen Stromstärke i_1 , so daß die Kathode von da ab ganz bedeckt erscheint; der Kathodenfall bleibt jedoch bis zu einer höheren Stromstärke $i_2 > i_1$ nach Ausweis der Sondenmessung normal und beginnt erst bei i_2 von dem konstanten Normalwert in der oben beschriebenen Art plötz-

lich aufzusteigen. Geht man mit der Stromstärke nun wieder zurück, so wird der Kathodenfall bei demselben Wert i_2 wieder normal, die Glimmlichthülle reißt aber erst bei einem Stromwert $i_0 < i_1 < i_2$ und dann sogleich über einen verhältnismäßig großen Oberflächenteil der Kathode (bis zu etwa 30% der Fläche) auf. Es hat also den Anschein, als ob kurz vor dem Übergang des anomalen in den normalen Kathodenfall ein Gebiet mit unternormaler Stromdichte möglich sei; der Zustand der Entladung in diesem Gebiet ist sehr instabil, die Bedeckung wechselt häufig ohne erkennbaren Grund zwischen vollständiger und teilweiser, und die Größe des Gebietes hängt ab von der zeitlichen Änderungsgeschwindigkeit des Entladungsstromes. Bei genügend schneller Änderung der Stromstärke lassen sich die Stromwerte i_0 , i_1 und i_2 stets beliebig nahe zusammenbringen; in diesem Fall allein wäre es möglich, auch aus der geometrisch vollständigen Bedeckung eine befriedigende Definition der normalen Stromdichte abzuleiten.

Fe-Kugel in H_2 $p = 5,2 \text{ mm}, r = 1,5 \text{ cm}$	$i_0 = 10$	$i_1 = 27$	$i_2 = 30,5$ Mill.-Amp.
Al-Kugel in H_2 $p = 7,1 \text{ mm}, r = 1,25 \text{ cm}$	$i_0 = 7,5$	$i_1 = 9,5$	$i_2 = 14,5$ „
Al-Kugel in Luft $p = 2,9 \text{ mm}, r = 1,25 \text{ cm}$	$i_0 = 13,2$	—	$i_2 = 30,5$ „

5. *Ergebnisse der Messungen.* Die normale Stromdichte hängt ab von der chemischen Natur der Kathode und dem Gases, vom Gasdruck und vom Kugelradius. Von diesen Abhängigkeiten sind am einfachsten und quantitativ zu fassen die beiden letzteren und sollen deshalb zunächst auf Grund unserer Messungen besprochen werden.

a) Kugelradius. Aus der vollständigsten Meßreihe an Eisenkugeln (Radius 1,5; 1,25; 0,84; 0,5 cm) in Wasserstoff bei 0,5—3,5 mm Druck ergibt sich das folgende Bild für die Abhängigkeit der normalen Stromdichte vom Kugelradius, das sich die weniger vollständigen Reihen in anderen Gasen und mit anderen Kathodenmaterialien qualitativ einordnen: Die Stromdichte nimmt mit zunehmendem Kugelradius bei konstantem Druck ab und strebt einem konstanten von der Krümmung unabhängigen Endwert zu; sie ist also unter sonst denselben Verhältnissen um so größer, je kleiner der Krümmungsradius ist.

wied
wied
Strom
ismä
0/0
or 2
fall
ler f
il, d
wisch
häng
dung
stärk
be m
, am
tigere

ll.-An

"

"

ndichte
nd d
en Al
fasse
Grund

Eisen
ff v
ie Al
, dem
n und
: Die
kon
Krüm
t den
nung

wieder
wieder
Strom
mäßig
% der
er dem
all ein
er Ze-
ll, die
ischm
hängt
lungs-
stärk
e zu-
auch
gende

-Amp

"

"

lichte

den

Ab-

essen

rund

isen-

von

Ab-

dem

und

Die

kon-

üm-

len-

ge-

wieder
wieder
Strom
mäßig
% der
r dem
ill ein
er Ze
l, die
schen
hängt
ungs-
stärke
e sa-
such
gende

radius der Kathodenoberfläche ist (Fig. 5). Absolut genommen ist die Zunahme der Stromdichte mit zunehmender Oberflächenkrümmung um so größer, je höher der Gasdruck ist, und er-

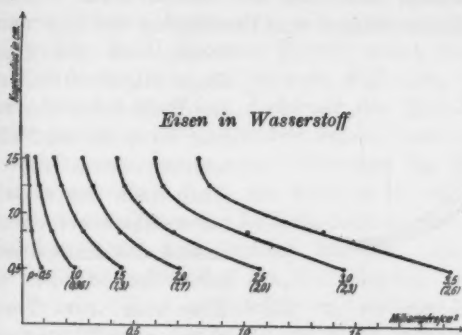


Fig. 5.

- Amp
reich, wie die Figur zeigt, recht erhebliche Werte. Über die Zunahme bei verschiedenen Drucken unterrichtet jedoch besser als Fig. 5 die aus dieser durch Umrechnung erhaltene Fig. 6,

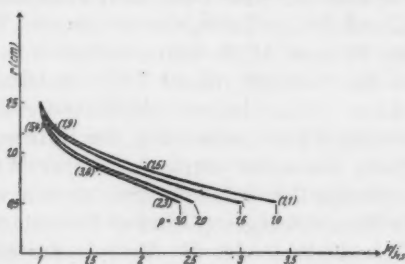


Fig. 6.

lichte
den
Ab-
essen
rund
isen-
von
Ab-
dem
und
Die
kon-
üm-
len-
ge-

die als Funktion des Kugelhalsradius die prozentuale Änderung der Stromdichte enthält. Es geht aus ihr hervor, daß diese um so größer ist, je tiefer der Druck ist, ein Ergebnis, das theoretisch zu erwarten war und darauf hindeutet, daß eine maßgebende Variable das Verhältnis der Dunkelraumlänge zum Kugelhalsradius ist. Zur Orientierung haben wir einige direkte Messungen der Dunkelraumlänge vorgenommen, indem

wir die Sonde auf die Kathodenoberfläche und auf den Glimmsaum einstellten. Die Ergebnisse sind in Fig. 7 gezeichnet und zeigen deutlich, daß die Dunkelraumlänge vom Kathodenradius abhängt und zwar mit diesem etwas abnimmt. Man kann in diesem Befund eine Bestätigung der allgemeinen Regel

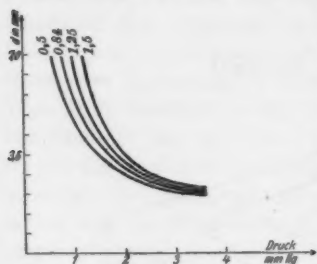


Fig. 7.

sehen, daß die Dunkelraumlänge allgemein mit zunehmender Stromdichte abnimmt, wobei hier im speziellen Fall der Normalstromdichte die Zunahme jener nach den oben beschriebenen Messungen durch die Abnahme des Kathodenradius gegeben ist. In Fig. 6 sind in Klammern zur Veranschaulichung einige Werte von $r:d$ nach Fig. 7 eingetragen, welche zeigen,

daß die Stromdichte recht empfindlich ist gegen eine Krümmung der Kathodenoberfläche. Ein Vergleich unserer Messungen, extrapoliert auf $r = \infty$, mit den Messungen von Skinner an ebenen Kathoden ist nur sehr beschränkt möglich. Abgesehen von der Unsicherheit der Extrapolation kommen hier nur die Messungen an Fe und Al in Betracht und von diesen die ersteren auch nur bedingt, da Skinner Stahlkathoden, wir hingegen weiches Schmiedeeisen als Kathodenmaterial benutzten. In beiden Fällen jedoch liegt der Skinnersche Wert etwa 20% tiefer als unser extrapolatorischer Wert, woraus wir auf einen prinzipiellen Grund für diese Abweichung schließen möchten. Ob Randwirkungen (Skinner benutzte Kathoden in Form von Kreisscheiben) oder die Methode der Messung eine Rolle spielen, muß unentschieden bleiben. Bemerkt sei nur, daß die Temperatur der Kathode und der angrenzenden Gasschicht, wie es nach den im nächsten Abschnitt zu besprechenden Messungen scheint, kaum dafür verantwortlich gemacht werden kann.

Die Fig. 5 gibt ferner die Möglichkeit, unsere Messungen in Beziehung zu setzen zu einem von Holm abgeleiteten Gesetz, nach welchem bei a -facher Vergrößerung aller Dimensionen des Entladungsrohres und a -facher Verkleinerung des

Druckes bei konstantem Kathodenfall die Stromdichte sich umgekehrt proportional mit a^2 ändern sollte. Man überzeugt sich leicht, daß unsere Messungen auch nicht angenähert mit diesem Gesetz in Einklang zu bringen sind (vgl. den Abschnitt 6). Für diese Diskrepanz ließen sich, abgesehen von event. Unvollkommenheiten der Holmschen Theorie selbst, drei Gründe anführen. Als erster käme in Betracht, daß nicht, wie Holm voraussetzt, bei der ähnlichen Änderung der Entladung auch das Entladungsgefäß ähnlich verändert wurde; nach dem S. 250 gesagten konnte sich bei unseren Versuchen das Glimmlicht jedoch stets ungehindert durch die Rohrwände frei ausbreiten und diese waren soweit von der Kathode entfernt, daß Störungen durch dieselben keine Rolle spielen konnten. Ein weiterer Grund ist darin zu sehen, daß der Kathodenfall, obwohl hier stets der normale, nicht unabhängig ist von der Krümmung der Kathodenoberfläche. Wie wir feststellen konnten, wächst nämlich der normale Kathodenfall etwas mit zunehmendem Kugelradius. Die Zunahme ist jedoch stets nur klein, nämlich bei einer Zunahme des Kugelradius von 0,5 auf 1,5 cm etwa 6 Volt, so daß sie für die genannte Diskrepanz ebenfalls nicht verantwortlich zu machen ist. Von Bedeutung könnte hingegen ein weiterer Grund sein, nämlich der, daß die Temperatur der Kathode und des Gases nicht bei allen Drucken und Kugelgrößen dieselbe sei. Wir werden darauf im nächsten Abschnitt noch ausführlicher eingehen.

b) Gasdruck. Die Abhängigkeit der normalen Stromdichte vom Gasdruck tritt im allgemeinen darin hervor, daß die Stromdichte mit zunehmendem Druck zunimmt und zwar um so schneller, je größer der Kugelradius ist. Quantitativ lassen sich die Verhältnisse am übersichtlichsten darstellen, wenn man als Abszissen den Gasdruck, als Ordinaten die auf gleichen Wert für $p = 1$ mm Hg reduzierten Stromdichten aufträgt und den Kugelradius als Parameter benutzt, wie dies in Fig. 8 für die Messungen an Fe in H_2 geschehen ist. Für die größte Kugel ist der Anstieg der Stromdichte innerhalb der Fehlergrenzen ein quadratischer (die Proportionalität mit p^2 ist durch kleine Kreise bezeichnet eingetragen) und weicht mit abnehmendem Kugelradius dann im Sinne eines langsameren Anstieges ab. Zu bemerken ist dazu, daß Skinner

für ebene Kathoden ebenfalls quadratischen Anstieg gefunden hatte, so daß also bezüglich der Druckabhängigkeit der Stromdichte sich die 1,5 cm Kugel von einer Ebene praktisch bereits nicht mehr unterscheidet. Nach einem Vergleich mit Fig. 6,

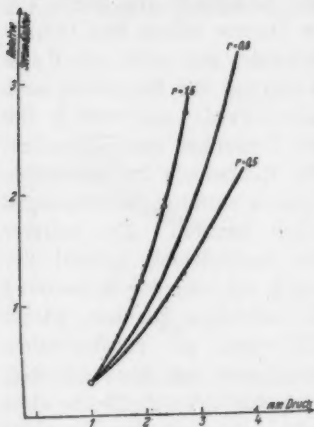


Fig. 8.

in welcher z. B. die Tangente an die ($p = 1$)-Kurve im Punkte $r = 1,5$ noch erheblich von der Vertikalen abweicht, zeigen die Messungen, daß die Druckabhängigkeit weniger empfindlich ist gegen eine Krümmung der Kathodenoberfläche als die Größe der Stromdichte.

c) Abhängigkeit vom Gas und Kathodenmaterial. Bezüglich der Abhängigkeit der Stromdichte von der chemischen Natur des Gases und der Kathode reichen unsere Beobachtungen noch nicht wesentlich weiter als die von Skinner. (Eine Verfeine-

rung der Messungen mit sorgfältigst gereinigten Gasen ist bereits in Vorbereitung.) Als Vergleichsgröße zwischen den verschiedenen Kathodenmaterialien und Gasen scheint die Größe des normalen Kathodenfalls in Betracht zu kommen. Deshalb werden bei einem solchen Vergleich nun alle Fehler in der bekanntlich recht schwierigen Bestimmung der Absolutwerte des Kathodenfalls und alle Umstände eine Rolle spielen, welche den normalen Fall beeinflussen. In erster Linie dürften für die Stromdichte gewisse Verunreinigungen des Gases von Bedeutung sein, weniger scheint die Beschaffenheit der Kathodenoberfläche eine Rolle zu spielen. Wenigstens fanden wir in einigen orientierenden Versuchen denselben Wert für die Stromdichte, gleichgültig, ob wir eine polierte Kathode benutzten oder eine, die durch längere Zerstäubung matt geworden war; sogar ein leichtes oberflächliches Anschmelzen der Kugel durch eine kurzdauernde Entladung bei hohem Strom scheint den Stromdichtewert innerhalb der Meßfehler nicht zu vermindern.

Aus den Messungen von Skinner läßt sich entnehmen¹⁾, daß in demselben Gas an verschiedenen Kathoden die normale Stromdichte um so kleiner ist, je größer der normale Kathodenfall ist, und daß an derselben Kathode in verschiedenen Gasen die Stromdichte mit wachsendem Kathodenfall steigt, wie die folgende Tabelle zeigt.

	Stromdichte		Kathodenfall	
	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂
Al	0,65	3,8	171	229
Zn	0,56	2,68	184	277
Ni	0,54	—	198	—
Fe	0,53	2,86	211	263
Pt	0,46	—	276	—

Es findet sich aber bei Skinner auch bereits ein Beispiel, das mit dieser Regel nicht übereinstimmt, nämlich Pt in H₂ mit einer Stromdichte = 0,46 und einem Kathodenfall = 276 und Pt in N₂ mit einer Stromdichte = 1,12 und einem Kathodenfall = 216. Ebenso fanden wir auch in großen Zügen die obige Regel bestätigt, zugleich aber gewisse Ausnahmen davon. Benutzen wir als Beispiel die Messungen an Kugeln von 1,25 cm Radius bei einem Gasdruck von 2 mm Hg (bei allen anderen Kugelgrößen und Gasdrucken bleiben sämtliche Reihenfolgen erhalten), so ergibt sich nach Ausschaltung der Zinnkugel, deren Material eine spätere chemische Analyse als stark verunreinigt durch Pb, Fe, (Spuren Sb) erwies, folgendes: (Stromdichte in Mill. Amp./cm², Kathodenfall in Volt nach Rottgardt).

		Al	Fe	Cu
H ₂	Stromdichte	0,62	0,32	0,26
	Kathodenfall	171	198	214
N ₂	Stromdichte	0,89	0,40	0,36
	Kathodenfall	179	215	208

Also mit Ausnahme von Cu in N₂ der erwähnte Zusammenhang bei verschiedenen Kathoden in demselben Gas. Andererseits bestätigt die Tabelle, wiederum mit Ausnahme von Cu

1) Vergl. R. Seeliger, a. a. O. S. 240.

in N_2 , den oben genannten Zusammenhang an derselben Kathode in verschiedenen Gasen, wofür noch die folgenden Zahlen für Al sprechen:

	H_2	N_2	Luft	O_2
Stromdichte	0,62	0,89	1,15	1,45
Kathodenfall	171	179	229	(311)

Ob die bisher vorliegenden Ausnahmen reelle Grundlage haben oder auf Fehlern in der Kathodenfallbestimmung beruhen, können erst weitere Versuche zeigen. Vorläufig jedenfalls kann von einer Bestätigung der genannten Regeln in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle gesprochen werden.

6. *Die Temperatur der Kathode.* Die bisher mitgeteilten Ergebnisse beziehen sich stets auf die tatsächlich in der Entladung herrschenden Verhältnisse; insbesondere beziehen sie sich auf den Zusammenhang zwischen der Stromdichte und dem manometrisch gemessenen Gasdruck im Entladungsgefäß, berücksichtigen aber nicht die lokale Änderung der Gasdichte in der Umgebung der durch die Entladung erwärmten Kathode; denn die Gasdichte vor der Kathode ist nicht einfach proportional dem manometrisch gemessenen Druck im Entladungsgefäß, sondern hängt ab von der Stromdichte und dem Kathodenfall, deren Produkt angenähert die an der Kathodenoberfläche sekundlich erzeugte Wärmemenge mißt. Da in unseren Versuchen der Kathodenfall praktisch konstant gleich dem normalen Kathodenfall ist, sollte man erwarten, daß die Temperatur der Kathode abhängt von der normalen Stromdichte, d. h. daß sie nicht nur mit steigendem Druck, sondern auch mit abnehmendem Kathodenradius zunimmt. Daß umgekehrt unter sonst gleichen Verhältnissen die normale Stromdichte von der Temperatur der Kathode tatsächlich abhängt, zeigte bereits ein orientierender Versuch mit einer aus Messing gedrückten und dann verzinnnten Hohlkathode, die innen mit Hilfe einer doppelten Rohrleitung durch Wasser gekühlt werden konnte; die Anordnung war so getroffen, daß Leitungswasser (von $10^\circ C$ Temperatur) durch zwei konzentrische Röhrchen durch die Kathodenkugel strömen konnte. Die Messungen mit und ohne Kühlung ergaben, daß ganz in dem zu erwartenden Sinn die

normale Stromdichte bei gleichem manometrischen Druck an der gekühlten Kathode höher lag (um etwa 20%) als an der ungekühlten. Wir haben auf Grund dieses Befundes an den Eisenkugeln unmittelbare Messungen der Kathodentemperaturen vorgenommen und zwar mit Hilfe eines Thermoelementes, das in einer dünnen Bohrung der Kathodenkugel versenkt war; als die eine Komponente des Elementes diente jeweils die eiserne Kathode selbst, als die andere ein dünner Kupferdraht, der isoliert eingeführt und innen durch ein Körnchen Lot mit dem Kugelmetall verbunden war. Die Eichung erfolgte im Paraffinbad, für Isolation und einwandfreie Messung der Thermokraft war gesorgt.

Die Einstellzeiten der stationären Endtemperaturen waren verhältnismäßig groß, nämlich bei den kleinsten (0,5 cm) Kugeln 10—15 Min., bei den größten (1,5 cm) Kugeln 40—60 Min. Die Ergebnisse sind in Fig. 9 aufgetragen und zeigen überraschenderweise, daß die Temperatur zwar, wie zu erwarten, mit dem Druck ansteigt (sehr angenähert linear), daß sie aber unabhängig ist vom Kugelradius, obwohl, wie oben bereits betont wurde, die Stromdichte stark mit abnehmendem Kugelradius zunimmt und der Kathodenfall praktisch unabhängig davon ist. Zur Kontrolle wiederholten wir die Messungen mit einem Quecksilberthermometer, das in einer Bohrung der Kugeln versenkt war. Die Ergebnisse stimmten mit denen mit Thermoelement erhaltenen vollkommen überein. Eine befriedigende theoretische Begründung dieser Unabhängigkeit der Kathodentemperatur vom Kathodenradius vermögen wir noch nicht zu geben. Dagegen läßt sich ein anderer theoretisch wichtiger Schluß nun ziehen. Wir hatten S. 259 bemerkt, daß das Holmsche Ähnlichkeitsgesetz durch unsere Messungen

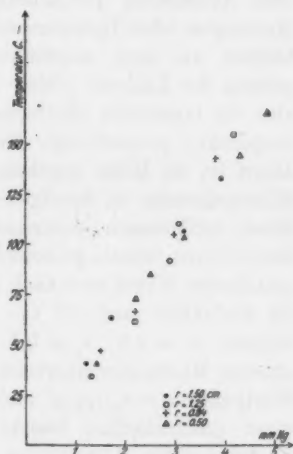


Fig. 9.

nicht bestätigt wird und als Möglichkeit einer Erklärung dieser Diskrepanz die verschiedenen Temperaturen der Kathode offen gelassen. Um die Korrektur unserer Messungen im Sinne der Holmschen Theorie vornehmen zu können, ist zunächst die Kenntnis des Zusammenhanges zwischen Kathodentemperatur und Gastemperatur (und damit Gasdichte) notwendig. Die Theorie dieses Zusammenhanges, die a. a. O. mitgeteilt werden wird, ist sehr verwickelt und nur unter gewissen vereinfachten Annahmen durchzuführen. Gestützt auf anderweitige Messungen über Hysteresiserscheinungen der Glimmentladung¹⁾ können wir aber angenähert die Gastemperatur in der Umgebung der Kathode gleich der Kathodentemperatur und damit also die Gasdichte (Entladungskugel \gg Dunkelraum) *cet. par.* umgekehrt proportional der Kathodentemperatur ansetzen; damit ist ein Mittel gegeben, die Fig. 5 auf gleiche Temperatur näherungsweise zu korrigieren. Die einzelnen Kurven bleiben dabei vollkommen unverändert erhalten, es ändern sich nur die zu ihnen jeweils gehörenden Parameter(Druck-)werte. Diese geänderten Werte sind nach Fig. 9 in Klammern beigeschrieben für Reduktion auf 15° C. Gehen wir dann aus von den Werten $p_0 = 2,6$; $r_0 = 0,5$; $j_0 = 1,93$, so erhalten wir aus unseren Messungen einerseits die zu einem Druck p gehörenden Wertpaare $r = r_0 \cdot (p_0/p)$ und j , andererseits nach dem Holmschen quadratischen Gesetz $j = j_0 \cdot (p/p_0)^2$. Die Tabelle gibt die prozentuale Abweichung $100 \cdot (j_{Th} - j) : j_{Th}$.

p_0/p	1	1,5	2	2,5
% Fehler	0	30	52	70

Ohne die Temperaturkorrektur werden die Verhältnisse nicht wesentlich andere; die prozentualen Fehler liegen für $p_0/p < 2$ etwas unterhalb, für $p_0/p > 2$ etwas oberhalb der in der Tabelle angegebenen Werte. Wir finden also keine auch nur angenäherte Bestätigung des von Holm theoretisch abgeleiteten Satzes.

1) R. Seeliger u. G. Sommer, *Jahrb. d. Rad. u. Elektr.* 20. Heft 4. 1923.

In einem zweiten folgenden Teil werden wir Messungen an zylindrischen Kathoden sowie Ergänzungen zu vorstehender Arbeit mitteilen und dann auf Grund des gesamten Versuchsmaterials auf die theoretische Seite der hier behandelten Fragen eingehen. Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft und der Helmholtzgesellschaft danken wir für Unterstützung bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit.

Greifswald, Oktober 1923.

**10. Beobachtungen über den Dopplereffekt
an Linien und Bandenspektren der Kanalstrahlen¹⁾
von H. Rau.**

Die neue im nachstehenden angewendete Methode besteht in folgendem:

Von einem Kanalstrahlbündel wird durch eine Linse ein verkleinertes Bild auf dem zum Strahl parallelen Spalt eines Spektrographen entworfen. Es gelangt also nur senkrecht zum Strahl emittiertes Licht durch die Linse auf den Spalt und man bekommt nur die ruhende Linie. Bringt man zwischen Kanalstrahlen und Linse möglichst nahe dem Kanalstrahl ein kreiszylindrisches Glasstäbchen an, dessen Achse senkrecht zu der durch den Spalt und den Kanalstrahl gelegten Ebene steht, so bildet sich die Begrenzung des Stäbchens ebenfalls einigermaßen scharf auf dem Spalt ab. Aus der Mitte des Stäbchens gelangt dann auf den Spalt wie ohne Stäbchen nur ruhendes Licht. Aus der unteren und oberen Hälfte des Stäbchens dagegen kommt infolge der zweimaligen Brechung im Stäbchen Strahlung auf den Spalt, die eine Komponente in der Bewegungsrichtung der Kanalstrahlen besitzt. Diese Komponente ist um so größer, je näher die Austrittsstelle den Stäbchenrändern liegt. Sie hat für das aus der oberen bzw. unteren Hälfte des Stäbchens austretende Licht entgegengesetztes Vorzeichen. Man bekommt bei einheitlicher Geschwindigkeit der Kanalstrahlen eine schräge Linie, deren Mitte am Ort der unverschobenen Linie liegt, also zwei aus der Mitte nach den Rändern des Stäbchens hin an Breite wachsende Dopplerstreifen, deren einer nach Rot und deren anderer nach Violett verläuft. Wird längs der Bahn der Kanalstrahlen auch ruhendes Licht emittiert, so trifft neben dem bewegten auch ruhendes Licht aus dem Stäbchen auf alle Teile des Spaltes und

1) Ein Teil der im folgenden mitgeteilten Resultate wurde 1921 auf der Phys. Vers. in Jena vorgetragen aber noch nicht veröffentlicht.

man erhält so für alle ruhend und bewegt emittierten Linien (hinter der Kathode) die normale Linie mit einer schrägen, an den Enden etwas auswärts gekrümmten Linie durch ihre Mitte. Ist schließlich — wie meistens — die Geschwindigkeit der bewegten Teilchen keine einheitliche, so erscheinen die Winkelräume zwischen ruhender und bewegter Linie ebenfalls mehr oder weniger geschwärtzt. Dabei markiert sich das bekanntlich häufig zwischen ruhender und bewegter Intensität auftretende Intensitätsminimum durch einen schmalen Streifen kleinerer Schwärzung längs der Endstücke der ruhenden Linie. Die ausnutzbare Komponente der Geschwindigkeit und damit die Breite des Streifens ist um so größer, je näher man das Stäbchen an den Kanalstrahl heranbringt. Das ist hinter der Kathode ohne weiteres möglich, während man für Beobachtungen vor der Kathode die Stäbchen außerhalb des Rohrs anbringen muß, dieses selbst also zweckmäßig möglichst eng wählt.

Der Nachteil dieser Methode gegenüber der bisherigen ist, daß bei der komplizierten Intensitätsverteilung die Feststellung der Schwärzungsverteilung auf verschiedene Geschwindigkeiten durch Photometrieren der Schwärzung nicht möglich ist. Immerhin sind ausgesprochen verschiedene Geschwindigkeitsintervalle, wie sie z. B. bei der Balmerreihe des Wasserstoffs, den als Atomen bzw. Molekülen beschleunigten Kanalstrahlenteilchen entsprechen, auch hier deutlich erkennbar.

Die Vorteile der neuen Methode gegenüber der bisherigen sind folgende:

1. Die Feststellung einer Dopplerverschiebung wird sehr erleichtert. Sie wird insbesondere auch ermöglicht bei engbeisammenstehenden Linien und kleiner bewegter Intensität, sowie in Fällen, wo nur bewegte Intensität auftritt; man kommt dabei in jedem Fall mit einer Aufnahme aus, statt der früher oft notwendigen longitudinalen und transversalen Aufnahmen.

2. Man kann leicht gleichzeitig das Leuchten in verschiedenen Teilen des Kanalstrahls z. B. vor und hinter der Kathode oder an verschiedenen Stellen vor der Kathode getrennt analysieren. Dazu ist nur nötig, eine Reihe von Stäbchen übereinander aufzustellen. Die Zuordnung bestimmter Horizontalschnitte des Dopplerstreifens zu bestimmten Teilen des Strahls ist eine durchaus genügende; man überzeugt

sich leicht davon, indem man an die Stelle des Kanalstrahls einen von rückwärts beleuchteten Maßstab mit durchsichtigen Skalenteilen (z. B. in Silber eingeritzt) bringt und die Trennung der einzelnen Teilstriche beobachtet.

Die verwendeten Stäbchen hatten meist etwa 4 mm Durchmesser. Der Spektrograph besaß drei große Flintprismen von Steinheil und ein Zeißtriplet $1:5 f = 50$ cm als Kameraobjektiv.

1. *Beobachtungen an Sauerstoff.* Die Leistungsfähigkeit der Methode wurde zunächst an der Frage des von Stark konstatierten, von Wilsar angezweifelte Dopplereffekts der O-Serienlinien erprobt. Der sehr kleine und lichtschwache Effekt konnte bei den Linien 4368 und 3947 trotz ihrer sehr großen ruhenden Intensität sicher beobachtet werden. — Weiter ergab sich bei O, besonders wenn er nur als Verunreinigung in H oder N vorhanden war, daß die dem O^+ angehörenden Funkenlinien vor der Kathode in beträchtlicher Stärke auch einen dem normalen Dopplereffekt entgegen verlaufenden Streifen zeigen, dessen maximale Breite dieselbe ist wie bei diesem. Diese von J. J. Thomson durch Ablenkungsversuche nachgewiesenen rücklaufenden Teilchen müssen also hier zum Teil den ganzen Kathodenfall mit negativer Ladung durchlaufen und dann die zur Emission der O^+ -Linien zuviel vorhandenen zwei Elektronen verloren haben.

2. *Beobachtungen an Stickstoff.* Sie wurden unternommen, um die noch nicht gelöste Frage des Auftretens von Dopplereffekt bei Bandenspektren zu klären. Es ergab sich:

a) Alle „negativen“ Banden des Beobachtungsbereichs zwischen 5000 und 3900 Å.-E. zeigen in dem untersuchten Spannungsintervall von 3000 bis 35000 V. vor der Kathode den Dopplereffekt. Dabei überwiegt die bewegte Intensität weitaus die ruhende, die nur unmittelbar an der Kathode beträchtlicher wird. Ein Intensitätsminimum ist hier nicht vorhanden, soweit wenigstens als es die Dispersion des Spektrographen (bei der Bande 3914: 7 Å.-E. pro Millimeter) zu beurteilen erlaubt; es überwiegen sogar die kleinsten Geschwindigkeiten in direktem Gegensatz zu dem Verhalten der N- und O-Funkenlinien.

b) Hinter der Kathode ist der Dopplereffekt an den negativen Banden erst bei höheren Spannungen ($> \text{etwa } 9000 \text{ V.}$) einigermaßen lichtstark zu erhalten; seine Intensität ist hier weit kleiner als vor der Kathode und tritt neben der ruhenden Intensität ganz zurück. Mit steigender Spannung bzw. mit Abnahme des Druckes nimmt sie zu.

c) Die der Geschwindigkeit proportionale Größe $\Delta\lambda_m/\lambda$ steht bei meinen Versuchsbedingungen in einem mittleren Spannungsintervall von etwa 10000 bis 20000 V. zu derselben Größe bei den Funkenlinien angenähert im Verhältnis $1:\sqrt{2}$; bei sehr hohen Spannungen ($> 30000 \text{ V.}$) war $\Delta\lambda_m/\lambda$ (hinter der Kathode gemessen) für Banden und Funkenlinien nahezu gleich; bei niedrigen Spannungen (3000 bis 5000 V.) und entsprechend hohen Drucken bleiben die Dopplereffekte der Banden, die nun nur noch vor der Kathode beobachtbar waren, immer mehr hinter denen der Funkenlinie zurück.

Aus dem Gesagten ist mit großer Wahrscheinlichkeit zu schließen, daß der Träger der negativen N-Banden das positiv geladene N-Molekül (N_2^+) ist. Diese schon früher von Stark ausgesprochene Annahme wurde durch die Ablenkungsversuche von W. Wien¹⁾ inzwischen definitiv bewiesen. Daß bei hohen Spannungen die maximalen Geschwindigkeiten der Träger von Banden und Funkenlinien gleich sind, beruht mit großer Wahrscheinlichkeit darauf, daß dann der Dopplereffekt der Funkenlinien nur von den langsamen als Moleküle beschleunigten N^+ -Atomen herrührte. Das wird dadurch bestätigt, daß auch die N-Bogenlinien 4110 in diesem Falle das gleiche $\Delta\lambda_m/\lambda$ zeigt, entsprechend der Bildung ihres Trägers N aus $\text{N}_2^+ = \text{N}^+ + \text{N}$.

Bei mittleren Spannungen sind im Dopplereffekt von 4110 hinter der Kathode zwei Geschwindigkeitsintervalle zu unterscheiden, von denen das kleinere ungefähr mit dem der Banden, das größere mit dem der Funkenlinien übereinstimmt. Das ist im Einklang mit der Zuordnung der Bogenlinien zum neutralen N-Atom (vgl. W. Wien, a. a. O.).

Die Schwierigkeit den Bandendopplereffekt bei höheren Drucken bzw. kleinen Spannungen hinter der Kathode zu erhalten, hängt wohl mit der durch die größere Zahl der

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 69. S. 325. 1922.

Zusammenstöße bedingten größeren Zerfallswahrscheinlichkeit des N_2^+ sowie mit der anderswertigen Anregung (Fehlen der Elektronenanregung hinter der Kathode) zusammen.

An den sogenannten positiven Banden konnte ein Dopplereffekt nicht nachgewiesen werden. Ihre Zugehörigkeit zum neutralen N_2 steht nach W. Wien, a. a. O. außer Zweifel. Die Rückbildung von als N_2^+ (oder N^+) beschleunigten Teilchen zu N_2 verfolgt aber offenbar, wenigstens bei meinen Versuchsbedingungen, zu selten, um eine merkliche bewegte Intensität zu liefern.

Rücklaufende N-Kanalstrahlen konnten im Gegensatz zu O (und H) auch bei den längsten Expositionen (etwa 100 Std.) nicht beobachtet werden.

3. *Beobachtungen an Wasserstoff.* Bei Wasserstoff war es trotz vieler Bemühungen bisher nicht gelungen, am sogenannten Viellinienspektrum den Dopplereffekt nachzuweisen. Auch mit der neuen Methode verliefen die Versuche, bei denen sowohl mit reinstem H als auch mit abgestuften Zusätzen von O und Hg gearbeitet wurde¹⁾, zunächst ergebnislos. Die Hauptschwierigkeit für die Auffindung des offenbar höchst schwachen Effektes bildet das kontinuierliche Spektrum des H, das bei langfristigen Expositionen den etwaigen Dopplereffekt vollkommen verdeckt. Durch Variierung der Bedingungen (besonders auch der Stromstärke) gelang es schließlich, den Dopplereffekt an einer Anzahl der stärksten Linien hinter der Kathode nachzuweisen. Es sind dies 4723, 4634, 4573, 4568, 4213, 4177, 4171,5, 4063. Bei den Aufnahmen befanden sich auch vor der Kathode Stäbchen, doch zeigt dort keine Platte einen Dopplereffekt.

Die Aufnahmen erlauben folgendes auszusagen:

- a) Die Schwärzung im Dopplereffekt ist auch bei sehr großer Intensität der ruhenden Linie äußerst klein;
- b) die Breite des Dopplereffekts ist im Verhältnis zu den der Serienlinien etwas (10 bis höchstens 20 Proz.) kleiner als $1:\sqrt{2}$.

Daraus folgt eine Bestätigung der durch viele andere Gründe geforderten Zuordnung des Viellinienspektrums zum neutralen H-Molekül. Die Rückbildung von H_2^+ oder H^+ zu

1) Vgl. J. Stark, z. B. Jahrb. d. Rad. u. El. XIV. S. 182.

neutralem H_2 , die notwendig ist, um überhaupt bewegte Intensität zu erhalten, erfolgt sehr selten, aber häufiger als die des geladenen N im neutralen N_2 .

Die Bedingungen, unter denen dieser Vorgang begünstigt wird, sind wohl besser mit Hilfe der elektromagnetischen Analyse zu ermitteln. Jedenfalls darf man nicht mit G. P. Thomson¹⁾ aus der relativ großen Helligkeit des Viellinienspektrums unter bestimmten Bedingungen schon schließen, daß diese Umstände für die Beobachtung des Dopplereffekts besonders günstig seien. Weit mehr als 99 Proz. dieser Helligkeit rühren von ruhenden Teilchen her. Hier sei nur angeführt, daß der Dopplereffekt im wesentlichen zwischen 3000 > 6000 V., unter nicht näher geklärten Umständen aber auch einmal bei wesentlich höherer Spannung erhalten wurde.

4. *Beobachtungen an Helium.* Beim He war wesentlich das Verhalten der Linien 4686 des He^+ von Interesse, über deren Dopplereffekt noch keine Angaben vorliegen. Es gelang 4686 bei Spannungen von 25000 bis 35000 V. genügend lichtstark hinter der Kathode zu erhalten. Die ziemlich beträchtliche ruhende Intensität ist dann von einem relativ schwachen Dopplereffekt begleitet. Seine *viel* größere Breite und vor allem die größere Neigung gegenüber der ruhenden Linie unterscheiden ihn sehr charakteristisch von den Linien des neutralen Heliums. Die größeren Geschwindigkeiten überwiegen dabei gegenüber den gewöhnlichen He-Linien ganz analog wie beim Dopplereffekt der N-Funkenlinien gegenüber dem der N-Bogenlinien.

Vor der Kathode zeigen die Aufnahmen auffallenderweise zwar ruhende Intensität, aber keinen Dopplereffekt; da aber auch erstere durch die Zerstäubung etwas geschwächt war, sollen weitere Aufnahmen gemacht werden. Jedenfalls muß man aus dem Auftreten ruhender Intensität *vor* der Kathode schließen, daß ihre Anregung durch *denselben* (Elektronen-)Stoß erfolgt, der die Ionisierung bewirkt. Für eine etwaige Verweilzeit ergibt sich daraus bei meiner Anordnung eine obere Grenze von etwa 10^{-8} sec, also keine engere Eingrenzung als die bisherigen Befunde an anderen Linien.

Darmstadt, Physikal. Inst. der Technischen Hochschule.

1) G. P. Thomson, Phil. Mag. 44. August 1920; L. Vegard, Phil. Mag. 44. S. 558. 1921.

11. Über die Natur der Wärmestrahlung; von Max Planck.

Bekanntlich hat zuerst W. Wien ein tieferes Verständnis für die charakteristischen Eigenschaften der Wärmestrahlung dadurch angebahnt, daß er den Begriff der strahlenden Entropie einführte¹⁾, und auf Grund der besonderen Form des Strahlungsgesetzes hat dann A. Einstein, ausgehend von dem durch L. Boltzmann aufgedeckten Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit, die Größe der Schwankungen der in einem bestimmten Raumvolumen enthaltenen strahlenden Energie von bestimmter Schwingungszahl und Temperatur berechnet²⁾ — ein Ausdruck, der später von M. v. Laue durch eine rein statistische, die Benutzung des Temperaturbegriffs ganz vermeidende Betrachtung auf ein stationär schwingendes Gebilde von bestimmter Schwingungszahl mit beliebig vielen Freiheitsgraden verallgemeinert wurde.³⁾

Demnach ist, wenn E die Energie des Gebildes zu irgendeiner Zeit, \bar{E} ihren zeitlichen Mittelwert, ν die Schwingungszahl, h das Wirkungsquantum, N die Anzahl der Freiheitsgrade bezeichnet, der Mittelwert des Quadrats der Energieschwankungen:

$$(1) \quad Q = \overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2 = h\nu \cdot \bar{E} + \frac{\bar{E}^2}{N}.$$

Für einen linearen Oszillator ist $N = 1$, für ein geradlinig polarisiertes paralleles Strahlenbündel vom Öffnungswinkel $\Delta\Omega$, dem Querschnitt f , der Länge l und der Spektralbreite $\Delta\nu$ ist

$$(2) \quad N = \frac{\nu^3 \cdot \Delta\nu}{c^3} \cdot \Delta\Omega \cdot f \cdot l,$$

für eine Hohlraumstrahlung vom Volumen V ist

$$(3) \quad N = \frac{8\pi\nu^3 \Delta\nu}{c^3} \cdot V.$$

1) W. Wien, Wied. Ann. 52. S. 132. 1894.

2) A. Einstein, Phys. Zeitschr. 10. S. 185, 817. 1909.

3) M. v. Laue, Verhandl. d. Deutschen Phys. Ges. 17. S. 198. 1915.

An das durch (1) ausgedrückte Energieschwankungsgesetz hat A. Einstein a. a. O. die Folgerung geknüpft, daß die klassische Undulationstheorie des Lichtes mit ihm unvereinbar sei, weil jene Theorie nur das zweite, in bezug auf \bar{E} quadratische, nicht aber das erste, lineare Glied jener Formel darstellen vermöge. Diese Schlußweise erhielt noch eine Bekräftigung durch eine Untersuchung von H. A. Lorentz, welcher für eine in einem bestimmten Volumen enthaltene Hohlraumstrahlung die durch die Interferenzen aller einzelnen periodischen Wellenzüge bedingten Energieschwankungen direkt berechnete und für das Schwankungsquadrat Q genau den Ausdruck \bar{E}^2/N , mit dem Werte (3) von N , fand.¹⁾ Dadurch wurde die Ansicht von der Unverträglichkeit der klassischen Theorie der Lichtausbreitung mit den Forderungen der Quantentheorie noch erheblich gestützt und ist gegenwärtig jedenfalls ziemlich weit verbreitet.

Dennoch halte ich diese Frage noch keineswegs für endgültig entschieden. Was zunächst die Lorentzsche Rechnung betrifft, so steht und fällt ihr Resultat mit der Voraussetzung, daß die einzelnen periodischen Wellenzüge, aus denen man die Hohlraumstrahlung als zusammengesetzt ansehen kann, voneinander im statistischen Sinne unabhängig sind. In Erkenntnis der Bedeutung dieser Voraussetzung hat daher A. Einstein den Satz aufgestellt und begründet²⁾, daß nach der Wellentheorie die Koeffizienten einer Fourierschen Reihe, welche eine Komponente des Strahlungsvektors einer stationären natürlichen Strahlung darstellt, statistisch voneinander unabhängig seien. Hieraus hat sich eine Diskussion mit M. v. Laue entsponnen³⁾, welcher eine abweichende Ansicht vertrat. Eine vollständige Klärung der Frage ist nach meiner Meinung bisher noch nicht erzielt worden. Insbesondere scheint mir die von A. Einstein beim Beweise seines Satzes gemachte Voraussetzung, daß nach der klassischen Wellentheorie die stationäre monochromatische Wärmestrahlung durch Super-

1) H. A. Lorentz, *Les Théories statistiques en Thermodynamique*. S. 114. Teubner, Leipzig 1916.

2) A. Einstein u. L. Hopf, *Ann. d. Phys.* 33. S. 1096. 1910; A. Einstein, *Ann. d. Phys.* 47. S. 879. 1915.

3) M. v. Laue, *Ann. d. Phys.* 47. S. 853 1915; 48. S. 668. 1915.

position *unendlich* vieler voneinander unabhängig erzeugter Strahlungen entstanden gedacht werden kann, noch einer näheren Prüfung zu bedürfen.

Ohne indes hier auf diesen Punkt näher einzugehen, möchte ich mich im vorliegenden Aufsatz darauf beschränken, für den speziellen Fall eines einzigen Freiheitsgrades $N=1$ erstens das statistische Bildungsgesetz abzuleiten, welches die erwähnten Fourierkoeffizienten erfüllen müssen, wenn die Größe des mittleren Quadrats der Energieschwankungen den Forderungen der Quantentheorie genügen soll, ganz abgesehen von der Frage nach dem physikalischen Ursprung der Strahlung, und zweitens eine diesem Bildungsgesetz gehorchende Fourierreihe wirklich anzugeben.

I.

Die Fourierreihe des Strahlungsvektors einer stationären natürlichen monochromatischen Strahlung von einem einzigen Freiheitsgrad (man denke z. B. an die Schwingungen eines linearen Oszillators von bestimmter Eigenperiode), gültig in dem Zeitintervall $0 < t < \mathfrak{T}$, läßt sich in der Form schreiben:

$$(4) \quad \mathfrak{E} = \sum_n \left(A_n \cos \frac{2\pi n t}{\mathfrak{T}} + B_n \sin \frac{2\pi n t}{\mathfrak{T}} \right)$$

oder auch:

$$(5) \quad \mathfrak{E} = \sum_n C_n \cos \left(\frac{2\pi n t}{\mathfrak{T}} + \vartheta_n \right),$$

wenn

$$(5a) \quad A_n = C_n \cos \vartheta_n, \quad B_n = -C_n \sin \vartheta_n, \quad C_n > 0.$$

Hierbei bedeutet \mathfrak{T} eine beliebig auszuwählende ungeheuer große Zeit, und dementsprechend sind die Ordnungszahlen n ungeheuer groß. Doch sind die Koeffizienten C_n nur für solche Ordnungszahlen n merklich von Null verschieden, welche der Bedingung

$$(6) \quad \left| \frac{n - n_0}{n_0} \right| < 1$$

genügen, wenn

$$(7) \quad \frac{n_0}{\mathfrak{T}} = \nu$$

die Schwingungszahl der monochromatischen Strahlung bezeichnet.

Die Energie E der Strahlung, als eine „langsam veränderliche“ Funktion der Zeit t , wird erhalten, wenn man den Mittelwert von \mathfrak{E}^2 bildet für ein Zeitintervall, welches groß ist gegen die Zeit einer Schwingung, aber klein gegen die Zeit einer Schwankung¹⁾, und diese Größe mit einer geeigneten Konstanten K multipliziert. Dies ergibt:

$$(8) \quad E = K \cdot \frac{a_0}{2} + K \cdot \sum_m \left(a_m \cos \frac{2\pi m t}{\mathfrak{T}} + b_m \sin \frac{2\pi m t}{\mathfrak{T}} \right),$$

wenn

$$(9) \quad a_0 = \sum_n C_n^2 = \sum_n (A_n^2 + B_n^2),$$

und

$$(10) \quad \begin{cases} a_m = \sum_n C_{n+m} C_n \cos(\vartheta_{n+m} - \vartheta_n) \\ \quad = \sum_n (A_{n+m} A_n + B_{n+m} B_n), \\ b_m = - \sum_n C_{n+m} C_n \sin(\vartheta_{n+m} - \vartheta_n) \\ \quad = - \sum_n (A_{n+m} B_n - A_n B_{n+m}). \end{cases}$$

Die Ordnungszahlen m sind positiv, und zwar ist für alle bei der Summation merklich in Betracht kommenden Glieder:

$$(11) \quad 1 \ll m \ll n.$$

Die erste Ungleichung gilt, weil die Strahlung stationär ist, die zweite, weil die Schwankungen der Energie E langsam erfolgen gegen die Schwingungen des Vektors \mathfrak{E} .

Aus (8) und (9) ergibt sich sogleich der zeitliche Mittelwert, zwischen $t = 0$ und $t = \mathfrak{T}$, von E als:

$$(12) \quad \bar{E} = K \cdot \frac{a_0}{2} = \frac{K}{2} \cdot \sum_n C_n^2,$$

und aus (8) das mittlere Energieschwankungsquadrat:

$$(13) \quad Q = \overline{(E - \bar{E})^2} = \frac{K^2}{2} \cdot \sum_n (a_m^2 + b_m^2),$$

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 1. S. 81. 1900. Gleichung (8) oder Ann. d. Phys. 7. S. 395. 1902.

wobei nach (10)

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} a_m^2 + b_m^2 &= \sum_n C_{n+m}^2 C_n^2 + 2 \sum_{n'} \sum_n C_{n'+m} C_{n'} C_{n+m} C_n \\ &\quad \cos(\vartheta_{n'+m} - \vartheta_{n'} - \vartheta_{n+m} + \vartheta_n), \end{aligned} \right.$$

wenn $n' > n$.

Setzen wir also:

$$(15) \quad n' - n = q > 1,$$

so ist:

$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} a_m^2 + b_m^2 &= \sum_n C_{n+m}^2 C_n^2 + 2 \sum_q \sum_n C_{n+q+m} C_{n+q} C_{n+m} C_n \\ &\quad \cos(\vartheta_{n+q+m} - \vartheta_{n+q} - \vartheta_{n+m} + \vartheta_n). \end{aligned} \right.$$

Dies in (13) eingesetzt ergibt für das Schwankungsquadrat Q einen Ausdruck von der Form:

$$(16a) \quad Q = Q_1 + Q_2,$$

wo Q_1 von der einfachen Summe über n , Q_2 von der Doppelsumme über n und q herrühren möge. Für das erste Glied Q_1 erhalten wir aus (13) und (16)

$$Q_1 = \frac{K^2}{2} \cdot \sum_m \sum_n C_{n+m}^2 C_n^2$$

und, wenn wir setzen: $n + m = n_1$,

$$Q_1 = \frac{K^2}{2} \cdot \sum_{n_1} \sum_n C_{n_1}^2 C_n^2.$$

In dieser Doppelsumme kommen alle Kombinationen der Ordnungszahlen n_1 und n vor, für welche $n_1 > n$. Heben wir diese Beschränkung auf, so ergibt die Summation, da sie nun vollkommen symmetrisch in bezug auf n_1 und n vorzunehmen ist, den doppelten Wert, und wir erhalten:

$$Q_1 = \frac{K^2}{4} \cdot \sum_{n_1} \sum_n C_{n_1}^2 C_n^2 = \frac{K^2}{4} \cdot \sum_{n_1} C_{n_1}^2 \cdot \sum_n C_n^2$$

und nach (12):

$$(17) \quad Q_1 = E^2.$$

Der Vergleich mit (1) zeigt, da hier $N = 1$ ist, daß Q_1 den von der klassischen Statistik gelieferten Ausdruck des Schwankungs-

quadrats darstellt. Daraus folgt, daß der zweite Summand Q_2 die von der Quantentheorie geforderte Ergänzung darstellt, also:

$$(18) \quad Q_2 = h\nu \cdot \bar{E},$$

oder, wenn wir den Wert von Q_2 aus (13) und (16), und den von \bar{E} aus (12) einsetzen:

$$(19) \quad \left\{ \begin{aligned} & K \cdot \sum_m \sum_q \sum_n C_{n+q+m} C_{n+q} C_{n+m} C_n \\ & \times \cos(\vartheta_{n+q+m} - \vartheta_{n+q} - \vartheta_{n+m} + \vartheta_n) = \frac{h\nu}{2} \sum_n C_n^2. \end{aligned} \right.$$

Dies ist also die gesuchte Bedingung, welche die Koeffizienten C_n und ϑ_n , bzw. A_n und B_n , erfüllen müssen, wenn die Fourierreihe (4), bzw. (5), den Strahlungsvektor einer natürlichen stationären monochromatischen Strahlung von einem einzigen Freiheitsgrad darstellen soll. Man kann ihr eine etwas abweichende Form geben, die darauf beruht, daß man nicht die verschiedenen Ordnungszahlen bei einer einzigen Strahlung (einem einzigen Oszillator), sondern eine ganz bestimmte, beliebig herausgegriffene Ordnungszahl n bei einer großen Anzahl derartiger voneinander unabhängiger Strahlungen (Oszillatoren) betrachtet und den Mittelwert über alle Strahlungen (Oszillatoren) bildet. Dann lautet das Gesetz:

$$(19a) \quad \left\{ \begin{aligned} & K \cdot \sum_m \sum_q C_{n+m+q} C_{n+q} C_{n+m} C_n \\ & \times \cos(\vartheta_{n+m+q} - \vartheta_{n+q} - \vartheta_{n+m} + \vartheta_n) = \frac{h\nu}{2} C_n^2. \end{aligned} \right.$$

II.

Jetzt soll ein Ausdruck für den Strahlungsvektor \mathcal{E} als Funktion der Zeit t ($0 < t < \mathfrak{T}$) angegeben werden, welcher den Bedingungen der natürlichen stationären monochromatischen Strahlung eines einzigen Freiheitsgrades von der Schwingungszahl $\nu = \frac{n_0}{\mathfrak{T}}$ wirklich Genüge leistet. Zu dem Zwecke nehmen wir \mathcal{E} als zusammengesetzt an durch Superposition einer großen Anzahl P von Systemen reiner Sinusschwingungen von der nämlichen Amplitude C und den merklich verschiedenen Ordnungszahlen n_1, n_2, \dots, n_P , indem jedes System zu einem bestimmten Zeitpunkte t_1, t_2, \dots, t_P plötzlich einsetzt

und nach Ablauf eines für alle Systeme gleichen Zeitintervalls τ ebenso plötzlich erlischt. Dabei sollen sowohl die Zahlen n_1, n_2, \dots als auch die Zeitpunkte t_1, t_2, \dots ganz unabhängig voneinander sein. Doch sollen die ersteren, obwohl ihre Differenzen große Zahlen sind, wegen der Monochromasie der Strahlung der Ungleichung (6) genügen, während die Zeitpunkte t_1, t_2, \dots gänzlich regellos mit einer bestimmten mittleren Häufigkeit auf das Zeitintervall von 0 bis \mathfrak{T} verteilt sind. Wir denken sie uns so geordnet, daß

$$(20) \quad 0 < t_1 < t_2 < \dots < t_P < \mathfrak{T}.$$

Das Verhältnis

$$(20a) \quad \frac{P}{\mathfrak{T}} = \varphi$$

bezeichnet die mittlere Zahl der in der Zeiteinheit einsetzenden Schwingungssysteme. Das Zeitintervall τ , oder die Dauer eines einzelnen Wellensystems, soll groß sein gegen die Zeit einer Schwingung, aber klein gegen \mathfrak{T} , so daß

$$(21) \quad \frac{\mathfrak{T}}{n_0} \ll \frac{n_i - n_0}{n_0} \tau \ll \tau \ll \mathfrak{T}.$$

Nach diesen Festsetzungen läßt sich der Ausdruck des Strahlungsvektors als Funktion der Zeit t schreiben:

$$(22) \quad \mathfrak{E} = \sum_{i=1}^P C \sin \frac{2\pi n_i}{\mathfrak{T}} (t - t_i) \cdot [t_i, t_i + \tau],$$

wenn das Symbol $[t_i, t_i + \tau]$ diejenige unstetige Funktion von t bezeichnet, welche für alle Werte $0 < t < t_i$ und $t_i + \tau < t < \mathfrak{T}$ verschwindet, und für alle Werte $t_i < t < t_i + \tau$ gleich 1 ist. Der Fall, daß $t_i + \tau > \mathfrak{T}$, ist hier unwesentlich und bedarf keiner besonderen Behandlung. Dann ergibt sich für die Energie E der Schwingung, als einer langsam veränderlichen Zeitfunktion, wie im vorigen Abschnitt:

$$(23) \quad \left\{ E = K \sum_{i=1}^P \frac{C^2}{2} [t_i, t_i + \tau] + K \sum_{i=1}^P \sum_{k=1}^P C^2 \cos \frac{2\pi}{\mathfrak{T}} \cdot \{(n_k - n_i)t - n_k t_k + n_i t_i\} \cdot [t_i, t_i + \tau] \cdot [t_k, t_k + \tau], \right.$$

wobei $i < k$, also nach (20): $t_i < t_k$.

Falls $t_i + \tau < t_k$, so greifen die Schwingungssysteme i und k nicht ineinander über. Dann ist also für alle Zeiten t das

letzte Produkt in (23) gleich Null. Falls dagegen $t_i + \tau > t_k$, so greifen die beiden Wellenzüge ineinander über, und es wird für alle Zeiten t :

$$(24) \quad [t_i, t_i + \tau] \cdot [t_k, t_k + \tau] = [t_k, t_i + \tau].$$

Setzt man daher

$$(25) \quad t_k - t_i = t' > 0,$$

so kann man allgemein schreiben:

$$(26) \quad \left\{ E = \frac{K}{2} \cdot C^2 \cdot \sum_{i=1}^P [t_i, t_i + \tau] + K C^2 \cdot \sum_{i=1}^P \sum_{t'=0}^{\tau} \cos \frac{2\pi}{\mathfrak{T}} \cdot \{(n_k - n_i)t - n_k t_k + n_i t_i\} \cdot [t_i + t', t_i + \tau] \right\}.$$

Hieraus ergibt sich für den Mittelwert von E durch Integration nach t von 0 bis \mathfrak{T} und Division durch \mathfrak{T} , da:

$$(27) \quad \int_0^{\mathfrak{T}} [t_i, t_i + \tau] dt = \tau,$$

während das zweite Glied von (26) wegen der in (21) festgesetzten Größenordnung von $n_k - n_i$ keinen merklichen Wert liefert:

$$(28) \quad \bar{E} = \frac{K}{2} C^2 \cdot P \cdot \frac{\tau}{\mathfrak{T}} = \frac{K}{2} \tau \varphi C^2,$$

was dadurch leicht verständlich ist, daß die Energie eines einzelnen Wellensystems $\frac{K}{2} C^2$ beträgt, und daß im Mittel $\varphi \tau$ Wellensysteme sich gleichzeitig superponieren. Ihre Interferenzen, deren Einfluß durch das zweite Glied von (26) dargestellt wird, ändern nichts an dem Mittelwert von E .

Zur Bildung des Energieschwankungsquadrats Q wollen wir hier nach (1) so verfahren, daß wir aus (26) den Mittelwert von E^2 berechnen und davon das Quadrat von \bar{E} subtrahieren. Hierfür haben wir also den Ausdruck (26) zu quadrieren, und erhalten dann, auf Grund einer ähnlichen Überlegung wie oben:

$$\begin{aligned} E^2 = & \frac{K^2}{4} C^4 \left\{ \sum_{i=1}^P [t_i, t_i + \tau] + 2 \sum_{i=1}^P \sum_{t'=0}^{\tau} [t_i + t', t_i + \tau] \right\} \\ & + K^2 C^4 \sum_{i=1}^P \sum_{t'=0}^{\tau} \cos^2 \frac{2\pi}{\mathfrak{T}} \{(n_k - n_i)t - n_k t_k + n_i t_i\} \\ & \cdot [t_i + t', t_i + \tau] + \dots, \end{aligned}$$

wo die durch Punkte bezeichneten weggelassenen Glieder nur die ersten Potenzen der \cos enthalten und daher später bei der Mittelwertbildung fortfallen. Durch Integration nach t von 0 bis \mathfrak{T} und nachfolgender Division mit \mathfrak{T} ergibt sich, wie in (27):

$$(29) \quad \left\{ \begin{aligned} \overline{E^2} &= \frac{K^2}{4} C^4 \left\{ \frac{\tau}{\mathfrak{T}} \cdot P + 2 \sum_{i=1}^P \sum_{t'=0}^{\tau} \frac{\tau-t'}{\mathfrak{T}} \right\} \\ &+ \frac{K^2}{2} C^4 \sum_{i=1}^P \sum_{t'=0}^{\tau} \frac{\tau-t'}{\mathfrak{T}}. \end{aligned} \right.$$

Um die hier auftretende Doppelsumme zu berechnen, vertauschen wir die Reihenfolge der beiden Summationen und fragen zunächst nach der Anzahl derjenigen Kombinationen je zweier Wellensysteme, deren zeitlicher Abstand zwischen t' und $t' + \Delta t'$ liegt. Für irgendein Wellensystem ist die Anzahl der Wellensysteme, die in dem bezeichneten Zeitabstand darauf folgen, im Mittel gleich $\varphi \cdot \Delta t'$, unabhängig von t' , da $t' < \mathfrak{T}$. Folglich ist diese Anzahl für alle P Wellensysteme:

$$P \cdot \varphi \cdot \Delta t' = \varphi^2 \mathfrak{T} \cdot \Delta t',$$

und wir erhalten:

$$(30) \quad \left\{ \begin{aligned} \sum_{t'=0}^{\tau} \sum_{i=1}^P \frac{\tau-t'}{\mathfrak{T}} &= \sum_{t'=0}^{\tau} \varphi^2 (\tau-t') \cdot \Delta t' \\ &= \varphi^2 \int_0^{\tau} (\tau-t') dt' = \varphi^2 \frac{\tau^2}{2}. \end{aligned} \right.$$

Daher:

$$(31) \quad \overline{E^2} = \frac{K^2}{4} C^4 \{ \varphi \tau + \varphi^2 \tau^2 \} + \frac{K^2}{4} C^4 \varphi^2 \tau^2.$$

Hieraus nach (28):

$$(32) \quad Q = \overline{E^2} - E^2 = \frac{K^2}{4} C^4 \varphi \tau + \frac{K^2}{4} C^4 \varphi^2 \tau^2,$$

und mit Einführung von \bar{E} statt φ :

$$(33) \quad Q = \frac{K}{2} C^2 \cdot \bar{E} + \bar{E}^2.$$

Der Vergleich mit (1) ergibt volle Übereinstimmung mit den Forderungen der Quantenstatistik, wenn gesetzt wird:

$$(34) \quad \frac{K}{2} C^2 = h \nu.$$

d. h. wenn die Energie einer einzelnen Schwingung gleich einem Energiequantum angenommen wird. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich für das Produkt der Größen φ und τ die Beziehung:

$$(35) \quad \varphi \tau = \frac{E}{h\nu} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Es ist dies die mittlere Zahl der in der Strahlung gleichzeitig vorhandenen Schwingungen. Dieselbe besitzt also einen bestimmten meßbaren Wert, der von vornherein durch keinerlei Grenzen beschränkt ist. Eine Trennung der beiden Faktoren φ und τ voneinander ist aber hier nicht möglich, d. h. das Resultat bleibt ganz ungeändert, wenn man die Häufigkeit φ der unabhängig voneinander einsetzenden Wellensysteme beliebig steigert und zugleich die Dauer τ eines einzelnen Wellensystems in demselben Verhältnis herabsetzt, natürlich innerhalb der durch die Größenbeziehungen (21) vorgeschriebenen Grenzen.

III.

Es bleibt jetzt noch die formale Aufgabe übrig, die in dem vorigen Abschnitt betrachtete Strahlung durch eine einzige Fouriersche Reihe darzustellen und deren Verträglichkeit mit dem Schwankungsgesetz (1) nachzuweisen. Zu diesem Zwecke entwickeln wir eine der in (22) enthaltenen Einzelschwingungen für $0 < t < \mathfrak{T}$ in eine Fourierreihe:

$$(36) \quad \left\{ \begin{aligned} C \cdot \sin \frac{2\pi n_i}{\mathfrak{T}} (t - t_i) \cdot [t_i, t_i + \tau] \\ = \frac{C}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \lambda (n - n_i)}{n - n_i} \sin \left\{ \frac{2\pi n}{\mathfrak{T}} (t - t_i) - \lambda (n - n_i) \right\}, \end{aligned} \right.$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist:

$$(37) \quad \frac{\pi \tau}{\mathfrak{T}} = \lambda \ll 1,$$

und erhalten dann aus (22) für den Schwingungsvektor \mathfrak{E} die Fourierreihe (4) mit den Koeffizienten:

$$(38) \quad \left\{ \begin{aligned} A_n &= -\frac{C}{\pi} \sum_{i=1}^P \frac{\sin \lambda (n - n_i)}{n - n_i} \cdot \sin \left\{ \frac{2\pi n t_i}{\mathfrak{T}} + \lambda (n - n_i) \right\}, \\ B_n &= \frac{C}{\pi} \sum_{i=1}^P \frac{\sin \lambda (n - n_i)}{n - n_i} \cdot \cos \left\{ \frac{2\pi n t_i}{\mathfrak{T}} + \lambda (n - n_i) \right\}. \end{aligned} \right.$$

Dies ergibt für die Energie E die Fouriersche Reihe (8), wobei nach (9):

$$(39) \quad \left\{ \begin{aligned} a_0 &= \sum_{n=1}^{\infty} (A_n^2 + B_n^2) \\ &= \frac{C^2}{\pi^2} \sum_n \sum_i \frac{\sin^2 \lambda (n-n_i)}{(n-n_i)^2} + \frac{2C^2}{\pi^2} \sum_n \sum_i \sum_k \frac{\sin \lambda (n-n_i)}{n-n_i} \\ &\quad \cdot \frac{\sin \lambda (n-n_k)}{n-n_k} \cdot \cos \left\{ \frac{2\pi n t'}{\mathfrak{Z}} - \lambda (n_k - n_i) \right\}, \end{aligned} \right.$$

wenn $k > i$ genommen wird und t' wieder durch (25) definiert ist.

Nun ist einerseits nach (56), da $\lambda \ll 1$:

$$(40) \quad \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2 \lambda (n-n_i)}{(n-n_i)^2} = \sum_{n'=-\infty}^{n'=+\infty} \frac{\sin^2 \lambda n'}{n'^2} = \pi \lambda,$$

andererseits, wenn die (positive oder negative) große ganze Zahl $n_k - n_i = \Delta$ und $n - n_k = n'$ gesetzt wird:

$$\begin{aligned} &\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \lambda (n-n_i)}{n-n_i} \cdot \frac{\sin \lambda (n-n_k)}{n-n_k} \cdot \cos \left\{ \frac{2\pi n t'}{\mathfrak{Z}} - \lambda (n_k - n_i) \right\} \\ &= \sum_{n'=-\infty}^{n'=+\infty} \frac{\sin \lambda n'}{n'} \cdot \frac{\sin \lambda (n' + \Delta)}{n' + \Delta} \cdot \cos \left\{ \frac{2\pi n' t'}{\mathfrak{Z}} - \lambda \Delta + \frac{2\pi n_k t'}{\mathfrak{Z}} \right\} \end{aligned}$$

und nach (55):

$$= \frac{\pi}{\Delta} \sin \Delta \left(\lambda - \frac{\pi t'}{\mathfrak{Z}} \right) \cdot \cos \left\{ \frac{\pi t'}{\mathfrak{Z}} (n_i + n_k) - \lambda \Delta \right\} \cdot [0, \tau],$$

wo das Symbol $[0, \tau]$ diejenige Funktion von t' bedeutet, die für $0 < t' < \tau$ gleich 1 ist, für alle übrigen Werte von t' aber verschwindet.

Daraus folgt:

$$(41) \quad \left\{ \begin{aligned} a_0 &= \frac{C^2}{\pi^2} \sum_i \pi \lambda + \frac{2C^2}{\pi^2} \sum_i \sum_{t'=0}^{\tau} \frac{\pi}{\Delta} \sin \frac{\pi \Delta}{\mathfrak{Z}} (\tau - t') \\ &\quad \cdot \cos \left\{ \frac{\pi t'}{\mathfrak{Z}} (n_i + n_k) - \lambda \Delta \right\}. \end{aligned} \right.$$

Bedenkt man, daß die Glieder der Doppelsumme wechselnde Vorzeichen haben, und daß der Nenner Δ nach (21) einen so-
gar gegen $1/\lambda$ großen Wert besitzt, so erhellt, daß die Doppel-
summe gegen die erste Summe verschwindet, und man erhält:

$$(42) \quad a_0 = \frac{C^2}{\pi} P \lambda = C^2 q \tau$$

und nach (12):

$$\bar{E} = \frac{K}{2} C^2 q \tau.$$

in Übereinstimmung mit (28).

Ferner ist nach (10) und (38):

$$(43) \quad \left\{ \begin{aligned} a_m &= \sum_n (A_{n+m} A_n + B_{n+m} B_n) = \\ &= \frac{C^2}{\pi^2} \sum_n \sum_i \frac{\sin \lambda (n - n_i)}{n - n_i} \cdot \frac{\sin \lambda (n + m - n_i)}{n + m - n_i} \\ &\quad \cdot \cos m \left(\frac{2\pi t_i}{\mathfrak{T}} + \lambda \right) \\ &+ \frac{C^2}{\pi^2} \sum_n \sum_i \sum_k \frac{\sin \lambda (n - n_i)}{n - n_i} \cdot \frac{\sin \lambda (n + m - n_k)}{n + m - n_k} \\ &\quad \cdot \cos \left\{ \frac{2\pi}{\mathfrak{T}} (n t' + m t_k) + \lambda (m - \Delta) \right\}. \end{aligned} \right.$$

In diesem Ausdruck von a_m berechnen wir die beiden Glieder, die wir a'_m und a''_m nennen wollen, einzeln. Das erste Glied a'_m lautet:

$$(44) \quad \left\{ \begin{aligned} a'_m &= \frac{C^2}{\pi^2} \sum_i \cos m \left(\frac{2\pi t_i}{\mathfrak{T}} + \lambda \right) \cdot \sum_{n'=-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \lambda n'}{n'} \cdot \frac{\sin \lambda (n' + m)}{n' + m} \\ &= \frac{C^2}{\pi^2} \sum_i \cos m \left(\frac{2\pi t_i}{\mathfrak{T}} + \lambda \right) \cdot \pi \cdot \frac{\sin \lambda m}{m} \\ &= \frac{C^2}{\pi} \frac{\sin \lambda m}{m} \sum_i \cos m \left(\frac{2\pi t_i}{\mathfrak{T}} + \lambda \right). \end{aligned} \right.$$

Das andere Glied a''_m zerlegen wir in die beiden Teile, welche den Kombinationen $i \leq k$ entsprechen. Wenn wir in dem zweiten Teil ($i > k$) die Buchstaben i und k überall vertauschen, so ergibt sich für a''_m :

$$\begin{aligned} a''_m &= \frac{C^2}{\pi^2} \sum_n \sum_i \sum_k \frac{\sin \lambda (n - n_i)}{n - n_i} \cdot \frac{\sin \lambda (n + m - n_k)}{n + m - n_k} \\ &\quad \cdot \cos \left\{ \frac{2\pi}{\mathfrak{T}} (n t' + m t_k) + \lambda (m - \Delta) \right\} \\ &+ \frac{C^2}{\pi^2} \sum_n \sum_i \sum_k \frac{\sin \lambda (n - n_k)}{n - n_k} \cdot \frac{\sin \lambda (n + m - n_i)}{n + m - n_i} \\ &\quad \cdot \cos \left\{ \frac{2\pi}{\mathfrak{T}} (-n t' + m t_i) + \lambda (m + \Delta) \right\}, \end{aligned}$$

wo nun überall $i < k$.

Hierfür können wir auch schreiben:

$$\begin{aligned}
 a_m'' &= \frac{C^2}{\pi^2} \sum_i \sum_k \sum_{n'=-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \lambda n'}{n'} \cdot \frac{\sin \lambda (n' + m - \Delta)}{n' + m - \Delta} \\
 &\quad \cdot \cos \left\{ \frac{2\pi}{\mathfrak{L}} (n' t' + n_i t' + m t_k) + \lambda (m - \Delta) \right\} \\
 &+ \frac{C^2}{\pi^2} \sum_i \sum_k \sum_{n'=-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \lambda n'}{n'} \cdot \frac{\sin \lambda (n' + m + \Delta)}{n' + m + \Delta} \\
 &\quad \cdot \cos \left\{ \frac{2\pi}{\mathfrak{L}} (n' t' + n_k t' - m t_l) - \lambda (m + \Delta) \right\} \\
 &= \frac{C^2}{\pi^2} \sum_i \sum_k \frac{\pi}{m - \Delta} \sin \frac{\pi}{\mathfrak{L}} (m - \Delta) (\tau - t') \\
 &\quad \cdot \cos \left\{ \frac{\pi}{\mathfrak{L}} (m - \Delta) (\tau + t_i + t_k) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{2\pi}{\mathfrak{L}} (n_k t_k - n_i t_l) \right\} \cdot [0, \tau] \\
 (45) \quad &+ \frac{C^2}{\pi^2} \sum_i \sum_k \frac{\pi}{m + \Delta} \sin \frac{\pi}{\mathfrak{L}} (m + \Delta) (\tau - t') \\
 &\quad \cdot \cos \left\{ \frac{\pi}{\mathfrak{L}} (m + \Delta) (\tau + t_i + t_k) \right. \\
 &\quad \left. - \frac{2\pi}{\mathfrak{L}} (n_k t_k - n_i t_l) \right\} \cdot [0, \tau] \\
 &= \frac{C^2}{\pi} \sum_{i=1}^P \sum_{t'=0}^{\tau} \\
 &\quad \left[\frac{1}{m - \Delta} \sin \frac{\pi}{\mathfrak{L}} (m - \Delta) (\tau - t') \right. \\
 &\quad \cdot \cos \left\{ \frac{\pi}{\mathfrak{L}} (m - \Delta) (\tau + t_i + t_k) + \frac{2\pi}{\mathfrak{L}} (n_k t_k - n_i t_l) \right\} \\
 &\quad + \frac{1}{m + \Delta} \sin \frac{\pi}{\mathfrak{L}} (m + \Delta) (\tau - t') \\
 &\quad \cdot \cos \left\{ \frac{\pi}{\mathfrak{L}} (m + \Delta) (\tau + t_i + t_k) - \frac{2\pi}{\mathfrak{L}} (n_k t_k - n_i t_l) \right\} \Big].
 \end{aligned}$$

Hiernach ist

$$(46) \quad a_m = a_m' + a_m''.$$

Ganz auf die nämliche Weise berechnet sich der Koeffizient b_m aus (10) und (38). Auch b_m wird dargestellt durch eine Summe von zwei Gliedern:

$$(47) \quad b_m = b_m' + b_m'',$$

wobei analog (44):

$$(48) \quad b_m' = \frac{C^2}{\pi} \frac{\sin \lambda m}{m} \sum_i \sin m \left(\frac{2\pi t_i}{\mathfrak{L}} + \lambda \right)$$

und analog (45):

$$(49) \quad \left\{ \begin{aligned} b_m'' &= \frac{C^2}{\pi} \sum_{i=1}^P \sum_{t'=0}^{\tau} \\ &\left[\frac{1}{m-\Delta} \sin \frac{\pi}{\mathfrak{L}} (m-\Delta)(\tau-t') \right. \\ &\quad \cdot \sin \left\{ \frac{\pi}{\mathfrak{L}} (m-\Delta)(\tau+t_i+t_k) + \frac{2\pi}{\mathfrak{L}} (n_k t_k - n_i t_i) \right\} \\ &\quad - \frac{1}{m+\Delta} \sin \frac{\pi}{\mathfrak{L}} (m+\Delta)(\tau-t') \\ &\quad \cdot \sin \left\{ \frac{\pi}{\mathfrak{L}} (m+\Delta)(\tau+t_i+t_k) - \frac{2\pi}{\mathfrak{L}} (n_k t_k - n_i t_i) \right\} \Big]. \end{aligned} \right.$$

Für das Energieschwankungsquadrat Q ergibt sich schließlich nach (13) aus (46) und (47):

$$(50) \quad \left\{ \begin{aligned} Q &= \frac{K^2}{2} \sum_{m=1}^{\infty} (a_m'^2 + b_m'^2) + \frac{K^2}{2} \sum_{m=1}^{\infty} (a_m''^2 + b_m''^2) \\ &= Q' + Q'', \end{aligned} \right.$$

indem wir berücksichtigen, daß die Summationen über die Produkte $a_m' a_m''$ und $b_m' b_m''$ wegen der wechselnden Vorzeichen und wegen der großen Werte der Nenner $m(m-\Delta)$ und $m(m+\Delta)$ keine merklichen Beträge ergeben.

Das erste Glied Q' berechnet sich nach (44) und (48) zu:

$$(51) \quad \left\{ \begin{aligned} Q' &= \frac{K^2}{2} \cdot \frac{C^4}{\pi^2} \cdot \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin^2 \lambda m}{m^2} \cdot P + \frac{K^2}{2} \cdot \frac{C^4}{\pi^2} \cdot \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin^2 \lambda m}{m^2} \\ &\quad \cdot 2 \sum_{i < k} \sum_{t'=0}^{\tau} \cos \frac{2\pi m t'}{\mathfrak{L}} \\ &= \frac{K^2}{2} \cdot \frac{C^4}{\pi^2} \cdot P \cdot \frac{\pi \lambda}{2} + \frac{K^2 C^4}{\pi^2} \sum_{i < k} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{t'=0}^{\tau} \frac{\sin^2 \lambda m}{m^2} \\ &\quad \cdot \cos \frac{2\pi m t'}{\mathfrak{L}}. \end{aligned} \right.$$

Nun ist

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin^2 \lambda m}{m^2} \cdot \cos \frac{2\pi m t'}{\mathfrak{T}} = \frac{1}{2} \cdot \left\{ \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \lambda m}{m^2} \cos \frac{2\pi m t'}{\mathfrak{T}} - \lambda^2 \right\}$$

und nach (56) und (37)

$$(52) \quad = \frac{1}{2} \left\{ \pi \left(\lambda - \frac{\pi t'}{\mathfrak{T}} \right) [0, \tau] - \lambda^2 \right\} = \frac{\pi^2}{2} \left\{ \frac{\tau - t'}{\mathfrak{T}} [0, \tau] - \frac{\tau^2}{\mathfrak{T}^2} \right\};$$

folglich

$$\sum_i \sum_k \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin^2 \lambda m}{m^2} \cdot \cos \frac{2\pi m t'}{\mathfrak{T}} = \frac{\pi^2}{2} \left\{ \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{t'=0}^{\tau} \frac{\tau - t'}{\mathfrak{T}} - \frac{P^2}{2} \frac{\tau^2}{\mathfrak{T}^2} \right\},$$

welcher Ausdruck nach (30) gleich Null ist. Daher bleibt von dem Ausdruck (51) nur der erste Teil übrig:

$$(53) \quad Q' = \frac{K^2}{4} \frac{C^4}{\pi} P \lambda = \frac{K^2}{4} C^4 \varphi \tau.$$

Das zweite Glied Q'' besitzt nach (45) und (49) den Wert:

$$\begin{aligned} Q'' &= \frac{K^2}{2} \frac{C^4}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{i=1}^P \sum_{t'=0}^{\tau} \\ &\quad \left\{ \frac{\sin^2 \frac{\pi}{\mathfrak{T}} (m - D) \cdot (\tau - t')}{(m - D)^2} + \frac{\sin^2 \frac{\pi}{\mathfrak{T}} (m + D) \cdot (\tau - t')}{(m + D)^2} \right\} \\ &= \frac{K^2}{2} \frac{C^4}{\pi^2} \sum_{i=1}^P \sum_{t'=0}^{\tau} \sum_{m'=-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \frac{\pi}{\mathfrak{T}} m' (\tau - t')}{m'^2} \\ &= \frac{K^2 C^4}{2\pi^2} \sum_{i=1}^P \sum_{t'=0}^{\tau} \frac{\pi^2 (\tau - t')}{\mathfrak{T}} \end{aligned}$$

und nach (30):

$$(54) \quad Q'' = \frac{K^2 C^4}{4} \varphi^2 \tau^2.$$

Somit ergibt sich für das Energieschwankungsquadrat Q aus (50) wieder der frühere Wert (32) oder (33), womit der Nachweis erbracht ist, daß die Fouriersche Reihe (4) für die elektrische Feldstärke mit den Werten (38) der Koeffizienten tatsächlich das mittlere Quadrat der bei einer monochromatischen Temperaturstrahlung stattfindenden Energieschwankungen richtig wiedergibt.

Anmerkung: In den vorstehenden Rechnungen ist wiederholt Gebrauch gemacht von der folgenden Identität. Wenn $0 < \lambda < \frac{\pi}{2}$, so ist:

$$(55) \quad \left\{ \begin{aligned} & \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \lambda n}{n} \cdot \frac{\sin \lambda (n+p)}{n+p} \cdot \cos(\alpha n + \beta) \\ &= \frac{\pi}{p} \sin p \left(\lambda - \frac{|\alpha|}{2} \right) \cdot \cos \left(\beta - \frac{\alpha p}{2} \right) \\ &\text{oder} = 0, \end{aligned} \right.$$

je nachdem $|\alpha|$ zwischen 0 und 2λ oder zwischen 2λ und π liegt.

Dabei ist das Glied $\left(\frac{\sin \lambda n}{n} \right)_{n=0} = \lambda$ zu setzen.

Speziell für $p = 0$ wird daraus:

$$(56) \quad \left\{ \begin{aligned} & \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \lambda n}{n^2} \cos(\alpha n + \beta) = \pi \left(\lambda - \frac{|\alpha|}{2} \right) \cos \beta \\ &\text{bzw.} = 0. \end{aligned} \right.$$

Man beweist diesen Satz am einfachsten, indem man diejenige Funktion von α , welche die Periode 2π besitzt und in dem Intervall von $-\pi$ bis $+\pi$ die vorstehend auf der rechten Gleichungsseite angegebenen Werte annimmt, in eine Fourierreihe entwickelt.

IV.

Trotz der hier nachgewiesenen Übereinstimmung des Ausdrucks (22) für den Strahlungsvektor mit dem Quantengesetz (1) für die Energieschwankungen entspricht derselbe doch bei weitem noch nicht den bei der natürlichen Wärmestrahlung herrschenden Verhältnissen, etwa der elektrischen Feldstärke in einem monochromatischen unendlich schmalen geradlinig polarisierten Strahlenbündel, und zwar aus einem doppelten Grunde. Erstens bezieht sich die Übereinstimmung mit den Forderungen der Quantentheorie nur auf den Mittelwert des Quadrats der Energieschwankungen, nicht auf die Statistik der einzelnen Energieschwankungen, und zweitens besitzt ein Strahlenbündel, auf welches die Quantenstatistik anwendbar ist, nicht einen einzigen, sondern eine große Anzahl von Freiheitsgraden. Dies geht schon daraus hervor, daß die

Gleichungen (2) und (3) nur dann einen Sinn haben, wenn sich daraus für N eine große Zahl ergibt. Denn die Variablen auf den rechten Gleichungsseiten sind stetig veränderlich, während N ganzzahlig ist.

Um den natürlichen Verhältnissen näherzukommen, sind also einmal statt des mittleren Schwankungsquadrats die einzelnen Schwankungen in Betracht zu ziehen, und außerdem ist die Untersuchung auf eine große Anzahl von Freiheitsgraden zu erstrecken. Über beide Aufgaben hoffe ich in Bälde an anderem Orte einiges berichten zu können.

**12. Beschränkte Mischbarkeit von Materie oberhalb
der kritischen Temperatur;
von Th. Des Coudres.**

Sämtliche Gase gelten als vollkommen miteinander mischbar. Man erwartet daher auch bei Flüssigkeiten den Eintritt unbegrenzter gegenseitiger Löslichkeit, bevor sie in den kritischen Zustand übergehen.¹⁾

Nach kinetischer Auffassung brauchte dies nicht immer der Fall zu sein. Ja es wird sogar einigermaßen unwahrscheinlich, daß Ausnahmen von der Regel ganz ausgeschlossen sein sollten, falls man mit W. Wiens Gedanken im Jubelbande für H. A. Lorentz, über die elektromagnetische Begründung der Mechanik²⁾, bei den Molekularwirkungen Ernst macht, wie dies in vielversprechender Weise jüngst von Debye mit seiner Zurückführung beider van der Waals'scher Grundkräfte auf elektrostatischen Ursprung unternommen ist.³⁾

Zur experimentellen Förderung der Frage schien sich eine Bombe für hohe Drucke und hohe Temperaturen zu eignen, welche vor 13 Jahren beschrieben worden ist⁴⁾, und mit der seit einiger Zeit wieder gearbeitet wird.

Mittels Amagatscher Fenster mußte man Einblick in den Druckraum schaffen. Außerdem mußte die (angegebenenorts beschriebene) in das Druckwasser gesetzte elektrische Heizvorrichtung durchsichtig gestaltet werden.⁵⁾ Der Ofen besteht nur aus Platin, Quarzglas und Wasser. Er gestattet die Untersuchung der Zweistoffsysteme in dem warmen, zugeschmolzenen Schenkel eines aufrechtstehenden Quarzglas-U-Rohres von 7 mm Weite, dessen anderer Schenkel durch Quecksilber abgeschlossen ist. Druck und Temperaturgrenzen sind 500 Atm. und 500° C.

1) V. Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chem. S. 464. 1898.

2) W. Wien, Ann. d. Phys. 5. S. 504. 1901.

3) P. Debye, Physik. Zeitschr. 21. S. 178. 1920 u. 22, S. 301. 1921.

4) Th. Des Coudres, Ber. Sächs. Ges. d. Wissensch. 62. S. 296. 1910.

5) Wesentliche Verbesserungsvorschläge und die ganze Ausführung danke ich Hrn. Obermechanikermeister A. Dornfeld.

Die bisherigen vorläufigen Versuche scheinen mit der Annahme inhomogener Gleichgewichte oberhalb der kritischen Temperatur beider Phasen verträglich, ohne für solche beweisend zu sein. Über die Wahrscheinlichkeit einer anderen Erklärung wage ich einstweilen keinerlei Vermutungen zu äußern.

Zunächst wurde die Trennungsfläche von Wasser und Benzol unter 300 Atm. Druck beobachtet. Bei etwa 280° trat immer dichter werdende Trübung der gesamten Flüssigkeit ein, die sich aber bei 400° und darüber hinaus wieder lichtete. Es erschien dann bis 430° eine wagerechte, in brodelnder Bewegung begriffene, schwarze Grenze, die trotz ihrer Durchsetzung mit lotrechten, zitternden Strömungsschlieren überraschend scharf war.

Weiter wurden in ein Wassersäulchen von 6 mm Länge 5 cm Luft gepreßt. Bei 100 Atm. und Zimmertemperatur verschwand das Gas durch Absorption als zuletzt winziges Bläschen. Nach Steigerung des Druckes auf 300 Atm. begann die Heizung. Von 360° an bildeten sich wieder Bläschen, die bei 400° zu undurchsichtiger, flacher, brodelnder, aber scharfer Grenze zusammenflossen.

Drittens erwärmte ich das obere Ende einer unter 100 bis 300 Atm. stehenden, 6 cm hohen Säule rauchender Salzsäule bis auf 450° hinauf, und verfolgte die Vorgänge an diesem oberen U-Rohrende bei steigenden und fallenden Temperaturen. Es bewegten sich bei Druck und Temperaturänderungen mehrfach horizontale, brodelnde, schwarze Kugelschichten in ein oder anderer Richtung durch das vertikale unruhige Schlierengesichtsfeld des Fernrohres. Auch weit oberhalb der kritischen Temperatur des Wassers, welche nach den sorgfältigen Messungen von Holborn und Baumann¹⁾ zu 374° C sicher gestellt ist, in Übereinstimmung mit dem Versuche von Traube und Teichner.²⁾ Die geringe Übersichtlichkeit der Erscheinungen beim Systeme $\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}$ läßt vielleicht an Mitwirkung des Ludwigschen Phänomens denken.

Leipzig, Januar 1924.

1) L. Holborn u. A. Baumann, *Ann. d. Phys.* 31. S. 966. 1910.

2) J. Traube u. G. Teichner, *Ann. d. Phys.* 13. S. 620. 1904.

100.

An-
chen
be-
Er-
ern
und
tra-
keit
tete.
Be-
rch-
per-

nge
ver-
nen.
ing.
zu
zu-

100
alz-
nem
ren.
hr-
ein
en-
nen
gen
ist,
ind
gen
des

10.
04.